KOLLOID-ZEITSCHRIFT

100. Band September 1942 Heft 3

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen: Direktor Prof. Dr. A. Eucken

Über den Selbstdiffusionskoeffizienten und die Viskosität einatomiger Flüssigkeiten.

Von Klaus Schäfer (Göttingen). (Eingegangen am 13. Juni 1942)

Einleitung.

Während die Transporterscheinungen in mäßig verdünnten Gasen vom theoretischen Standpunkt insbesondere von Enskog[1]) und Chapman[2]) eingehend untersucht worden sind, so daß dort eine Berechnung der Viskosität, Wärmeleitung und Diffusion bei Kenntnis der Größe und Kraftwirkungen der Molekeln möglich ist, treffen wir im Gebiete der Flüssigkeiten einen wesentlich anderen Sachverhalt an. Dies liegt bereits darin begründet, daß die Theorie des flüssigen Zustandes erst in neuerer Zeit mit Erfolg in Angriff genommen werden konnte, was schon daraus besonders deutlich hervorgeht, daß eine befriedigende Theorie des Schmelzvorganges erst vor wenigen Jahren von Lennard-Jones und Devonshire[3]) sowie von Kirkwood und Monroe[4]) gegeben werden konnte. Zwar finden wir auch früher schon Theorien der Diffusion und der Viskosität in Flüssigkeiten von Riecke[5]), Batschinski[6]), Lederer[7]), Andrade[8]) und anderen[9]); diese erschöpfen sich jedoch gewöhnlich in der Auffindung von Dimensionsformeln, die die Diffusion oder Viskosität aus dem Molvolumen, dem Molekulargewicht, der Temperatur usw. bis auf einen Proportionalitätsfaktor zu berechnen gestatten, der dann empirisch festgelegt wird.

Eine Absolutberechnung der Viskosität η einatomiger Flüssigkeiten unter Zugrundelegung eines einfachen Flüssigkeitsmodells wurde letzthin von Fürth, Ornstein und Milatz[10]) versucht, jedoch weicht die sich aus ihrer Endformel

$$\eta = \frac{L_e^2}{36\,\sigma^2 V_{fl}\,\Delta V_e}\sqrt{\frac{2\,m\,kT}{\pi}}\;e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (1)$$

(L_e = Schmelzwärme, σ = Oberflächenspannung, m = Masse der Molekel, ΔV_e = Volumensprung beim Schmelzen und V_{fl} = Molvolumen der Flüssigkeit) ergebende Viskosität η noch beträchtlich von den experimentellen Werten ab, wenn man für die Aktivierungsenergie ε den Wert einsetzt, der sich aus der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit von η ergibt. So erhält man z. B. beim Hg am Schmelzpunkt mit den Werten

$L_e = 560$ cal $= 2{,}34 \cdot 10^{10}$ erg, $\sigma = 445\ \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$,

$V_{fl} = 14{,}7$ cm^3, $\Delta V_e = 0{,}52$ cm^3, $T = 234{,}3^0$

$$\eta = 2{,}64 \cdot 10^{-5} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Da der experimentell aus der Temperaturabhängigkeit sich ergebende Wert von ε ca. 900 cal/mol beträgt, so ergibt sich $\eta = 2{,}64 \cdot 8{,}4 \cdot 10^{-5} = 2{,}22 \cdot 10^{-4}$ Poise, während ein solcher von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Poise beobachtet wurde. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen Stoffen.

Es soll im folgenden versucht werden, die Selbstdiffusion und die im engen Zusammenhang damit stehende Viskosität einatomiger Flüssigkeiten zu berechnen, wobei wir der Rechnung ein ähnlich einfaches Flüssigkeitsmodell wie Fürth und Mitarbeiter — nämlich das sogenannte Löchermodell (siehe S. 314) — zugrunde legen. Den Koeffizienten der Selbstdiffusion D können wir aus der Gleichung[11]):

$$D = \frac{\overline{\xi^2}}{2t} \qquad (2)$$

entnehmen, in der $\overline{\xi^2}$ das mittlere Quadrat der Verschiebung bedeutet, die ein Teilchen in der Zeit t erleidet. Die Größe $\overline{\xi^2}$ ergibt sich dann auf Grund der Tatsache, daß praktisch nur solche

[1]) D. Enskog, Dissertation (Upsala 1917).
[2]) Chapman, Philos. Trans. Roy. Soc. London **216**, 279 (1915).
[3]) J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London **169**, 317 (1938), und ebenda **170**, 464 (1939).
[4]) J. Kirkwood und E. Monroe, J. chem. Phys. **8**, 845 (1940); **9**, 514 (1941).
[5]) E. Riecke, Z. physik. Chem. **6**, 564 (1890).
[6]) A. Batschinski, Z. physik. Chem. **84**, 643 (1913).
[7]) E. Lederer, Kolloid-Beih. **34**, 270 (1932).
[8]) F. Andrade, Philos. Mag. (VII) **17**, 497 (1934).
[9]) Wegen weiterer, teils älterer Angaben siehe z. B. First and second Report of Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938 und 1939).
[10]) R. Fürth, S. Ornstein und W. Milatz, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. **42**, 107 (1939).
[11]) Siehe z. B. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Auflage (Leipzig 1942), 375.

Teilchen merkliche Verschiebungen erleiden können, die unmittelbar an die Löcher grenzen. Diese Einzelverschiebungen sind von der Größe des Lochdurchmessers, es braucht dann zur Berechnung von $\overline{\xi^2}$ nur noch die Wahrscheinlichkeit dafür bestimmt zu werden, daß eine Molekel Randmolekel eines Loches ist, und daß eine Randmolekel in das Loch eindringt, wozu im wesentlichen eine Kenntnis der Lochgröße und der Energie der Lochbildung, das ist die Schmelzwärme, ausreicht.

Eine direkte Prüfung der erhaltenen Endformel für die Selbstdiffusion kann wegen des nur spärlich vorliegenden Materials, insbesondere betreffs der Temperaturkoeffizienten der Selbstdiffusion, bloß in bescheidenem Umfange vorgenommen werden. Man kann nun aber eine wesentlich eingehendere experimentelle Prüfung der gesamten Berechnung vornehmen, indem man von der Selbstdiffusion D zur Viskosität η übergeht. Hierfür gilt allgemein[12]):

$$D = \frac{kT}{\mathfrak{R}} \tag{3}$$

(k = Boltzmann'sche Konstante, $\mathfrak{R}$ = Reibungswiderstand). Im Falle kugelförmiger Teilchen können wir versuchen, für den Reibungswiderstand R die Stokes'sche Formel zu benutzen, womit wir

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \tag{3a}$$

(r = Radius der kugelförmigen Flüssigkeitsteilchen) erhalten. Freilich ist es fraglich, ob man die Stokes'sche Beziehung für $\mathfrak{R}$ und damit Gl. (3a) direkt auf Kugeln molekularer Dimension anwenden darf. Wie jedoch eingehende Untersuchungen gezeigt haben, ergibt die Verwendung der Stokes'schen Formel bis auf einen Faktor der Größe 2 die richtigen Radien bewegter molekularer Kugeln in Flüssigkeiten[13]). Mit dieser Korrektion werden wir später von Gl. (3a) mit dem Faktor $3\pi\eta r$ an Stelle von $6\pi\eta r$ rechnen[14]).

Die experimentelle Prüfung der Viskositätsformel liefert dann bei streng kugelförmigen Molekeln eine Übereinstimmung bis auf wenige Prozente.

Durchführung der Berechnung.

a) Die Struktur der Flüssigkeit.

Nach der obenerwähnten Schmelztheorie von Lennard-Jones und Devonshire[15]) beruht das Schmelzen im wesentlichen darauf, daß im Augenblick des Schmelzens sehr viele Teilchen des Kristalls ihren regulären Gitterplatz verlassen und auf Zwischengitterplätze wandern. Eine derartig stark fehlgeordnete kondensierte Phase erweist sich jedoch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes als instabil gegenüber einer weitgehend ideal geordneten Phase, womit dann die außerordentliche Schärfe des Schmelzpunktes erhalten wird. Für uns ist hiervon wesentlich, daß sich im Augenblick des Schmelzens eine Reihe von Leerstellen bzw. Löchern in der Struktur der flüssigen Phase bilden. Diese Vorstellung der Löcher in der Flüssigkeit — kurz als Löchertheorie bezeichnet — wurde als einfaches Flüssigkeitsmodell unabhängig von Lennard-Jones und Devonshire schon früher z. B. auch von Fürth und Mitarbeitern benutzt. Für unsere weiteren Überlegungen benötigen wir ebenfalls nur die Tatsache des Vorhandenseins der Löcher, weil praktisch nur über diese die Verschiebung der einzelnen Flüssigkeitsteilchen erfolgen kann.

Diese werden nun verschiedene Größe besitzen, die wir durch die Zahl n_l der Gitterpunkte charakterisieren wollen, die bei idealer Anordnung der Flüssigkeitsmolekeln auf das betreffende Loch entfallen würden. Das Volumen eines solchen Loches wird dann durch

$$v_l(n_l) = \frac{V_k}{N_L} \cdot n_l \tag{4}$$

gegeben, wo V_K das Molvolumen des Kristalls und N_L die Loschmidt'sche Zahl bedeutet. Man muß hier korrekterweise das Molvolumen des Kristalls verwenden, da wir uns auf eine ideale Anordnung der Gitterpunkte bezogen haben, die nur im Kristall praktisch verwirklicht ist. Wenn wir das Loch weiterhin als kugelförmig betrachten, so gilt für seinen Radius r_{n_l}

$$r_{n_l} = \left(\frac{3\,V_k}{4\pi N_L}\right)^{1/3} n_l^{1/3}. \tag{5}$$

---

[12]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß, 5. Auflage (Leipzig 1942), 373.

[13]) Siehe z. B. H. Ulich, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 6, II (Leipzig 1933), 156f.

[14]) Man erhält, wenn die in der Flüssigkeit suspendierten Kugeln die gleiche Größe wie die Molekeln der Flüssigkeit selbst besitzen, um ca. 50 Proz. zu kleine r-Werte bei Verwendung der Stokesschen Formel. Man kann diesen Sachverhalt auch so ausdrücken, daß η im Gebiete molekularer Dimensionen um den Faktor 2 zu erniedrigen ist. Das erscheint insofern plausibel, als die Flüssigkeitsmolekeln beim Stoß gegen eine schwere Kugel infolge des auftretenden Rückstoßes auf diese ihren doppelten Impuls übertragen, gegen eine gleich schwere aber nur den einfachen Impuls, und $\mathfrak{R}$ sowie η eng mit der Impulsübertragung gekoppelt sind. Auch die Gleitung, die bei molekularen Dimensionen eine Rolle spielt, weist auf eine Änderung von η im gleichen Sinne hin.

[15]) Betreffs der zur Zeit schlecht zugänglichen Schmelztheorie von Lennard-Jones und Devonshire vgl. man etwa den Artikel von A. Eucken: Zur Kenntnis des Schmelzprozesses. Angew. Chem. **55**, 163 (1942).

Die Summe der Lochvolumina kann man mit der Volumenausdehnung V_e beim Schmelzen in großer Näherung identifizieren, wenn die Kristallstruktur und Flüssigkeitsstruktur weitgehend ähnlich sind[16]). Es folgt dann aus (4)

$$\frac{\Delta V_e}{V_k} = \frac{\Sigma n_l}{N_L} \equiv \frac{N_l}{N_L}, \qquad (6)$$

wenn mit N_l die Gesamtzahl der freigelassenen Gitterplätze pro Mol bezeichnet wird. Die Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Größen der einzelnen Löcher kann man mit Hilfe des Boltzmann'schen Verteilungssatzes ermitteln, wenn man die Energie kennt, die zur Bildung eines Loches erforderlich ist. Diese kann man mit der Oberflächenenergie ${}^0E_{n_l}$ identifizieren, die zur Bildung eines Loches vom Radius r_{n_l} erforderlich ist, die sich vermittelst der spezifischen Oberflächenenergie u_σ[17]) zu

$${}^0E_{n_l} = 4\pi r^2_{n_l} \cdot u_\sigma = (4\pi)^{1/3} \cdot 3^{2/3} N_L^{-2/3} \cdot V_K^{2/3} n_l^{2/3} \cdot u_\sigma \qquad (7)$$

ergibt. Hier ist die Verwendung der makroskopischen, spezifischen Oberflächenenergie u_σ auf Löcher von der Dimension der Molekeln nicht korrekt. Wir werden an Stelle von u_σ in (7) besser eine von r_{n_l} abhängige Größe einsetzen, für die wir den Ansatz

$$u_\sigma(n_l) = u_\sigma \left(1 - \frac{\text{const}}{r^3 n_l}\right) = u_\sigma \left(1 - \frac{\text{Konst.}}{n_l}\right) \qquad (8)$$

benutzen wollen[18]). Die Konstante in der zweiten der Gleichungen (8) kann zu 0,25 angenommen werden, wie folgende Überlegung erkennen läßt: Wenn wir ein Teilchen aus der Flüssigkeit herausnehmen und auf diese Weise ein Loch der Größe r_1 erzeugen, so wird insgesamt die Energie

$$E = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \cdot N_L^{-2/3} V_K^{1/3} \cdot u_\sigma(1) + \frac{L}{N_L} \qquad (9)$$

(L = innere Verdampfungswärme) benötigt, wo das erste Glied nach (7) die Oberflächenenergie ist und das zweite die für die Verdampfung aus dem Innern der Flüssigkeit aufzubringende Energie. Zum andern kann diese Energie der doppelten Sublimationswärme pro Atom gleichgesetzt werden, da beim Verdampfen einer größeren Menge pro Atom offenbar nur halb soviel Bindungen mit Nachbarteilchen aufgesprengt zu werden brauchen als beim Verdampfen eines Teilchens aus dem Innern; die Sublimationswärme ${}^S L$ wählen wir hier, weil wir die Bildung des kleinen Loches in der Nähe einer sonst ideal angeordneten Phase ohne Löcher betrachten, allerdings muß die Sublimationswärme auf die jeweilige Temperatur extrapoliert werden, was nicht ohne besondere Berechnung oder willkürliche Annahme geschehen kann. Es gilt also:

$$\frac{2\,{}^S L - L}{N_L^{1/3}} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} V_K^{1/3} \cdot u_\sigma(1). \qquad (9a)$$

Für die makroskopische Oberflächenenergie gilt aber in Erweiterung des Stefan'schen Satzes[19]):

$$\frac{L}{2{,}9 \cdot N_L^{1/3}} = V_{fl}^{2/3} \cdot u_\sigma. \qquad (9b)$$

Die Division der beiden Gleichungen (9a) und (9b) liefert, wenn wir für ${}^S L \approx 1{,}10 \cdot L$ setzen:

$$\frac{u_\sigma(1)}{u_\sigma} = \frac{1{,}2 \cdot 2{,}9 \cdot V_{fl}^{2/3}}{(4\pi)^{1/3} 3^{2/3} V_K^{2/3}} \approx 0{,}75, \qquad (8a)$$

eine Beziehung, die wir aus der zweiten Gl. (8) nur erhalten, wenn wir der Konstanten den Wert 0,25 erteilen. Berechnen wir in ähnlicher Weise die Werte von u_σ für n_l-Werte zwischen 2 und 15 und versuchen, die Resultate durch eine Gleichung der Gestalt (8) darzustellen, in der vorerst die Potenz von r_{n_l} bzw. n_l variabel bleibt, so wird man in roher Näherung auf eine Potenz zwischen r^2 und r^3 geführt; da es bei unseren späteren Anwendungen ohnehin nicht so sehr auf die genaue Abhängigkeit von u_σ ankommt, so wollen wir uns mit der einfachen Gl. (8) begnügen.

Die Energie, die im Mittel auf eine Leerstelle

---

[16]) Es ist damit zu rechnen, daß das Lochvolumen insgesamt ein wenig größer sein wird als ΔV_e, da auf den Zwischengitterplätzen eine stärkere Zusammendrängung der Teilchen als im idealen Gitter stattfindet, wodurch das größere Lochvolumen kompensiert wird. Bei Strukturänderungen in der Flüssigkeit gegenüber dem Kristall, denen man häufiger dort begegnet, wo die Kristallstruktur wesentlich von einer dichtesten Kugelpackung abweicht, die in der Flüssigkeit bevorzugt wird, wird die Überschreitung des Lochvolumens über ΔV_e beträchtlicher sein; was besonders deutlich bei Stoffen wie Wasser mit negativem ΔV_e wird, bei denen sicher mit einem positiven Lochvolumen zu rechnen ist.

[17]) In u_σ ist neben der Arbeit gegen die Oberflächenspannung σ auch der bei der Oberflächenbildung auftretende Wärmeeffekt enthalten. Aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung folgt:

$$\sigma V^{2/3} - u_\sigma V^{2/3} = T \cdot \left[\frac{\partial(\sigma V^{2/3})}{\partial T}\right].$$

[18]) Betreffs dieses Ansatzes siehe unten.

[19]) Gl. (9b) folgt auch aus der Eötvös'schen Regel

$$u_\sigma V_{fl}^{2/3} = k_\sigma \cdot T_K = \frac{2{,}12 \cdot T_S}{0{,}66}$$

und der Piktet-Trouton'schen Regel

$$L \approx 19 \cdot T_S(\text{cal}) = 19 \cdot 4{,}186 \cdot 10^7 \text{ erg}.$$

Man vgl. hierzu A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (Leipzig 1929), 249.

in einem Loch der Größe n_l entfällt, ist nach (7) und (8) zu

$$^0E_{nl} = (4\pi)^{1/3} \cdot 3^{2/3} \cdot N_L^{-2/3} \cdot V_K^{2/3} u_\sigma \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) n_l^{-1/3} \quad (10)$$

anzusetzen. Die Häufigkeit, mit der eine einzelne Leerstelle in einem Loch der Größe n_l angetroffen wird, ist dann proportional zu $e^{-{}^0E_{nl}/kT}$; in dem Proportionalitätsfaktor ist ein geometrischer Konfigurationsfaktor enthalten, der die a priori Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß n_l-Einzelleerstellen nebeneinander gefunden werden. Wenn ein jeder Gitterpunkt im ideal gedachten Gitter p Nachbarstellen besitzt, so kann man die a priori Wahrscheinlichkeit dafür, daß außer dem Bezugspunkt selbst noch $(n_l - 1)$ Nachbarstellen besetzt sind[20]), zu

$$\binom{p}{n_l - 1}\left(\frac{N_l}{N_l + N_L}\right)^{n_l - 1} \equiv \binom{p}{n_l - 1} a^{n_l - 1}, \quad (11)$$

ansetzen, wenn zur Abkürzung

$$\frac{N_l}{N_l + N_L} = \frac{\Delta V_e}{V_{fl}} = a$$

gesetzt wird. Nehmen wir als Struktur eine dichteste Kugelpackung an, so erhalten wir mit $p = 12$ als Wahrscheinlichkeit dafür, eine Leerstelle in einem Verband von n_l Leerstellen anzutreffen[21]):

$$^1W_{nl} = \frac{\binom{12}{n_l - 1} a^{n_l - 1} e^{-\frac{4{,}92}{T} V_K^{2/3} u_\sigma \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) n_l^{-1/3}}}{\sum_{n_l - 1} \binom{12}{n_l - 1} a^{n_l - 1} \cdot e^{-\frac{4{,}92}{T} V_K^{2/3} u_\sigma \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) n_l^{-1/3}}}, \quad (12)$$

wenn wir für N_L, k usw. die Zahlwerte einsetzen; die Summe im Nenner besorgt die Normierung der Wahrscheinlichkeit auf 1. Die Zahl der Leerstellen in Löchern der Größe n_l beträgt demnach

$$^1Z_{nl} = N_l \cdot {}^1W_{nl} \quad (13)$$

und die Zahl der Löcher der Größe n_l

$$Z_{nl} = \frac{N_l}{n_l} \cdot {}^1W_{nl}. \quad (13\,a)$$

Das Flüssigkeitsmodell ist durch die Gleichungen (12) und (13) mit genügender Genauigkeit beschrieben. So entnimmt man daraus für die Gesamtenergie zur Erzeugung der Löcher, d. i. nach unseren früheren Überlegungen die Schmelzwärme:

$$L_e = \sum_{n_l} Z_{nl} \cdot 4\pi r^2 n_l \cdot u_\sigma \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) = N_l \sum_{n_l} {}^1W_{nl} \frac{4{,}92}{n_l} V_K^{2/3} u_\sigma \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) k \cdot n_l^{2/3},$$

wofür wir auch wegen $N_L \cdot k = R$ und Gl. (6) setzen können.

$$\frac{L_e}{R T_e} = V_K^{2/3} \frac{\Delta V_e u_\sigma}{V_K T_e} \left[\sum_{n_l} {}^1W_{nl} \cdot 4{,}92 \left(1 - \frac{0{,}25}{n_l}\right) n_l^{-1/3}\right]. \quad (14)$$

Man entnimmt hieraus, daß die Schmelzentropie L_e/T_e in erster Linie durch das Produkt der molekularen Oberflächenenergie und des prozentualen Volumensprungs beim Schmelzen bestimmt wird[22]). Zum Beispiel ergeben sich bei Hg und Zn, zwei Metallen, die unsere Voraussetzungen erfüllen, für $\frac{4{,}92}{T_e} V_K^{2/3} \cdot u_\sigma$ die Werte 63 bzw. 30,5 und für $\Delta V_e/V_K$ die Werte 0,0366 bzw. 0,076, die etwa das gleiche Produkt 2,32 liefern. Die beobachteten Werte von L_e/RT_e betragen 1,20 bzw. 1,29 cal/grad, sind also ebenfalls nahezu gleich groß. Diese Werte werden aus (14) erhalten, wenn die Löcher mit $n_l \approx 4$ in beiden Fällen vorherrschen, eine Annahme, die sich später noch als nahezu erfüllt erweisen wird.

β) Berechnung des Koeffizienten der Selbstdiffusion.

Die im Verhältnis zum Festkörper großen Diffusionskonstanten der Flüssigkeiten kommen, wie bereits auf S. 313 erwähnt, dadurch zustande, daß die an den Rändern der Löcher befindlichen Molekeln relativ leicht in das Loch eindringen und dadurch Wege von der Größe des Lochdurchmessers zurücklegen können, während die anderen Flüssigkeitsmolekeln ähnlich wie die Molekeln des Festkörpers praktisch nur Oszillationen um ihre Gleichgewichtslagen ausführen können, also zur Diffusion keinen merklichen Beitrag zu liefern vermögen. Wie schon eingangs erwähnt, versuchen wir zunächst, das Quadrat der Verschiebung $\overline{\xi^2}$ zu bestimmen, die ein Teilchen im Mittel während der Zeit t erleidet, woraus wir dann mit Hilfe der Beziehung (2) direkt den Koeffizienten der Selbstdiffusion erhalten. Hierzu bestimmen wir vorerst die Zahl der Teilchen, die in dieser Zeit in ein Loch eindringen.

Auf die Oberfläche eines Loches, das einen Gitterpunkt enthält, entfallen nach unserer Annahme 12 Teilchen, enthält das Loch n_l Gitterpunkte, so rechnen wir mit $12\left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{2/3}$ auf die Oberfläche entfallenden Teilchen. Zu dieser

[20]) Dabei ist $n_{l-1} \leq r$ vorausgesetzt.

[21]) Die Summe im Nenner braucht nur über n_l-Werte $1 \leq n_l \leq 13$ erstreckt zu werden, da größere Löcher hier praktisch nicht vorkommen.

[22]) Eine analoge Beziehung findet sich auch bei Lennard-Jones und Devonshire.

Gleichung wird man ähnlich wie auf S. 315 geführt, wenn man bedenkt, daß auf ein Loch der Größe $n_l = 1$ nach der makroskopischen Formel

$$4\pi\left(\frac{3}{4\pi}\frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3} \Big/ \left(\frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3} \approx 4{,}8$$

Teilchen anstatt 12 Teilchen entfallen, so daß wir also in der Grenze für $n_l \to \infty$ aus unserer Formel ca. 2,5mal kleinere Werte erhalten müssen, als man sie gemäß der Beziehung $12 \cdot n_l^{2/3}$ erwarten würde. Macht man für den Korrektionsfaktor jetzt den Ansatz $\left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^x}\right)$, so kann man die Potenz x näherungsweise dadurch festlegen, daß man auf Grund einer speziellen Modellvorstellung (dichteste Kugelpackung) etwa für $n_l = 4$ die Zahl der Oberflächenteilchen explizit bestimmt (es ergeben sich in diesem Falle 24 auf die Oberfläche entfallende Teilchen) und dann x so bestimmt, daß die Näherungsgleichung diese Zahl ergibt. Jedes einzelne dieser Oberflächenteilchen führt nun in der Zeiteinheit ν Schwingungen aus, wobei man die Zahl ν ein wenig kleiner als die Debye'sche Grenzfrequenz des betreffenden Festkörpers $\nu \approx 0{,}9 \cdot \frac{\theta_D k}{h}$ ansetzen kann. Man kann nun rechnen, daß beim dritten Teil aller Schwingungen die Schwingungsrichtung der Randmolekel auf das Loch zu gerichtet sein wird (die anderen zwei Drittel erfolgen senkrecht zum Durchmesser des Loches). Von den insgesamt

$$\frac{1}{3} \cdot 12 \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{2/3} \cdot 0{,}9 \frac{\theta_D k}{h} \cdot t \qquad (15)$$

Stößen, die nun von den Randmolekeln in der Zeit t auf das Loch der Größe n_l ausgeführt werden, wird nur der Bruchteil $e^{-\varepsilon_l / kT}$ in das Innere des Loches eindringen, wenn mit ε_l (n_l) die — von der Lochgröße noch abhängende — zu überwindende Potentialschwelle bedeutet. Insgesamt werden also

$$Z_{n_l} \cdot 4 \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{2/3} \cdot 0{,}9 \frac{\theta_D k}{h} \cdot e^{-\varepsilon_l / kT} \cdot t \qquad (16)$$

Molekeln der Flüssigkeit pro Mol in der Zeit t in ein Loch der Größe n_l eindringen und dieses durchfliegen. Hierbei legt das einzelne Teilchen einen Weg

$$\sim 2 r_{n_l} = 2 \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\frac{V_K}{N_L}\right)^{1/3} \cdot n_l^{1/3}$$

zurück, da es bis zur entgegengesetzten Wand fliegen und dort festgehalten wird. Freilich braucht das Durchfliegen der Löcher nicht genau auf zentraler Bahn zu erfolgen, aber ein schräges Durchfliegen wird sehr viel unwahrscheinlicher sein, da hierzu beim Losreißen von der Wand eine größere Aktivierungsschwelle zu überwinden ist. Diesem Effekt Rechnung tragend setzen wir für das Quadrat des im Loch der Größe n_l zurückgelegten Weges:

$$\overline{l_{n_l}^2} = 3 \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3} n_l^{2/3}. \qquad (17)$$

Die Summe der Quadrate der zurückgelegten Wege beträgt jetzt:

$$\sum_{n_l} Z_{n_l}\, 4 \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{4/3}\, 0{,}9 \frac{\theta_D k}{h} \cdot e^{-\varepsilon_l / kT} \cdot 3 \left(\frac{3}{4\pi}\frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3} t = \overline{\xi^2} \cdot N_L. \qquad (18)$$

Dabei ist mit $\overline{\xi^2}$ das mittlere Quadrat der Verschiebung bezeichnet, die ein Teilchen in der Zeit t erleidet. Die einfache Summation auf der linken Seite zur Ermittelung von $\overline{\xi^2}$ ist statthaft, da die quadratischen Mittelwerte, die in einzelnen Zeitabschnitten zurückgelegt werden, additiv sind. Aus (2) folgt jetzt für die Selbstdiffusion:

$$D = 2 \cdot \frac{\Delta V_e}{V_K}\left[\sum_{n_l} {}^1W_{n_l} \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{1/3} \cdot 0{,}9 \frac{\theta_D \cdot k}{h} e^{-\frac{\varepsilon_l(n_l)}{kT}} 3 \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3}\right], \qquad (19)$$

wenn noch die Definition (13a) von Z_{n_l} und Gl. (6) berücksichtigt wird. Ersetzen wir hier k, h und N_L durch ihre Zahlwerte, so erhalten wir:

$$D = 0{,}605 \cdot 10^{-5} \frac{\Delta V_e}{V_K^{1/3}} \theta_D \left[\sum_{n_l} {}^1W_{n_l} \cdot \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{1/3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_l(n_l)}{kT}}\right] \qquad (19a)$$

in cm²/sec.

Die Auswertung der Summe bereitet hier insofern Schwierigkeiten, als die Energie ε ebenfalls von n_l abhängig ist, aber nicht explizit angegeben werden kann. Man kann die Berechnung jedoch dadurch wesentlich vereinfachen, daß man von der ganzen Summe nur ein Glied berücksichtigt, denn eine Berechnung der Wahrscheinlichkeiten ${}^1W_{n_l}$ zeigt, daß diese ein ausgeprägtes Maximum besitzen, so daß man die Summe mit einem Fehler von etwa nur 10 bis 20 Proz. durch dies eine Glied ersetzen kann. Man

kann diesen Maximalwert in jedem einzelnen Falle durch Differentation von (12) bestimmen. In den meisten Fällen ergibt sich ein Maximalwert von n_l, der kleiner als 4—5 ausfällt. Zum Beispiel erhält man beim Hg, wo die Verhältnisse relativ günstig für große n_l-Werte liegen, nur einen Maximalwert $\sim 4{,}6$. Da aber der Ausdruck $\left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{1/3}$ nur wenig mit n_l in dem praktisch in Betracht kommenden Bereich variiert, so können wir für den Summenausdruck mit guter Näherung 1,2 bis $1{,}3 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ setzen, womit wir erhalten:

$$D = 0{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\Delta V_e}{V_K^{1/3}} \cdot \theta_D \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \text{cm}^2/\text{sec} \quad (20)$$

oder

$$D = 0{,}64 \cdot \frac{\Delta V_e}{V_K^{1/3}}\, \theta_D \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \text{cm}^2/\text{Tag}. \quad (20\,\text{a})$$

Die Aktivierungsenergie ε kann wie jede Aktivierungsenergie nur mit mäßiger Annäherung ermittelt werden. Sie wird i. a. etwas größer sein als die Schmelzwärme, welche ja den Energieaufwand darstellt, um die Löcher sämtlich aufzufüllen. Um in ein leeres Loch ein Teilchen hineinzubringen, der Prozeß, der hier der Aktivierungsenergie zugrunde liegt, benötigt man mehr Energie, da ja beim völligen Auffüllen der Löcher beim Schmelzen die schon hereingelangten Teilchen auf die folgenden eine Anziehung ausüben und damit die Gesamtarbeitsleistung herabsetzen. Man könnte den genauen Wert von ε aus der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion entnehmen, da aber die Temperaturkoeffizienten der Diffusion nicht genügend genau untersucht sind, verwenden wir hier den ε-Wert, den wir später aus der experimentell genauer untersuchten Temperaturabhängigkeit der Viskosität ermitteln (Tabelle II), denn in der nachher abzuleitenden Gl. (22) für die Viskosität tritt die gleiche Aktivierungsenergie ε auf wie hier bei der Selbstdiffusion.

In Tab. I sind die nach Gl. (20 a) berechneten Selbstdiffusionskonstanten von Hg, Pb und Sn nebst den bei der Berechnung benutzten Werten von T, θ_D, V_K und ε enthalten. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte der Tabelle die Diffusionskonstanten von Cd in Hg, von Au in Pb und von Ag in Sn angegeben, die näherungsweise mit den nicht direkt ermittelten Konstanten der Selbstdiffusion verglichen werden können, da die betreffenden Zusatzmetalle ähnliche Atomradien besitzen wie das Grundmetall, so daß die Bewegung der Atome der Zusatzmetalle eine ähnliche sein wird wie diejenige der Atome des Grundmetalls.

Soweit die experimentell ermittelten D-Werte als Werte der Selbstdiffusion angesehen werden können, ist die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte der Diffusionskonstanten in den aufgeführten Fällen befriedigend:

Tabelle I. Selbstdiffusionskonstanten einiger geschmolzener Metalle.

Metall	T	θ_D	V_K in cm³	ΔV_e in cm³	$N_L \cdot \varepsilon$ in cal	$D_{ber.}$ in cm²/Tag	$D_{exp.}$ in cm²/Tag
Hg	288°	96°	14,3	0,52	1200	1,62	1,56 (Cd in Hg) [23])
Pb	773°	88°	18,8	0,66	3100	1,85	3,19 (Au in Pb) [24])
Sn	773°	260°	16,7	0,46	2600	5,48	4,65 (Ag in Sn) [24])

γ) Berechnung der Viskosität.

Da eine ausgiebigere Prüfung von Gl. (20) an Hand des vorliegenden experimentellen Materials nicht mehr möglich ist, wollen wir mit Hilfe von Gl. (3a) den Anschluß an die Viskosität der Flüssigkeiten herstellen. Indem wir jetzt wie auf S. 314 erwähnt im Nenner von (3a) $3\pi\eta r$ einsetzen, weil r von atomarer Dimension ist, erhalten wir aus Gl. (19):

$$\eta = \frac{kT}{3\pi D \cdot r} = \frac{kT}{6\pi r} \frac{V_K}{\Delta V_e} \left[\sum_{n_l} {}^1W_{n_l} \cdot \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{1/3} 0{,}9 \frac{\theta_D \cdot k}{h} 3 \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V_K}{N_L}\right)^{2/3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_l(n_l)}{kT}} \right]^{-1}. \quad (21)$$

Wird hier für r der halbe Abstand zweier benachbarter Teilchen bei einer dichtesten Kugelpackung eingesetzt, so erhalten wir, wenn wir für k, h usw. die Zahlwerte einführen:

$$\eta = 3{,}64 \cdot 10^{-4} \frac{T}{\theta_D \cdot \Delta V_e} \cdot \left[\sum_{n_l} {}^1W_{n_l} \cdot \left(0{,}4 + \frac{0{,}6}{n_l^{1/3}}\right) n_l^{1/3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_l(n_l)}{kT}} \right]^{-1} \quad (21\text{a})$$

[23]) G. Meyer, Ann. d. Phys. **61**, 225 (1897). Von E. Cohen und R. Bruins [Z. physik. Chem. (A) **109**, 397 (1924)] wird neuerdings bei 293° K der Wert 1,31 cm²/Tag angegeben.

[24]) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **59**, 281 (1896); **67**, 101 (1900); Philos. Trans. **187**, 383 (1896). Wegen der relativ starken Abweichung beim Blei vgl. auch die Bemerkung auf S. 319.

Machen wir hier die gleichen Vereinfachungen wie bei der in (19a) auftretenden Summe, ersetzen also den Summenausdruck durch 1,2 bis $1{,}3 \cdot e^{-\varepsilon/kT}$, so ergibt sich schließlich:

$$\eta = 2{,}91 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{\theta_D} \cdot \frac{e^{+\frac{\varepsilon}{kT}}}{\Delta V_e}. \qquad (22)$$

Indem wir jetzt für η einen Ansatz der Form (22) machen, können wir leicht aus der relativ gut untersuchten Temperaturabhängigkeit von η die Aktivierungsenergien ε bestimmen. Freilich ist in (22) auch der θ_D-Wert streng genommen eine Temperaturfunktion, da mit steigender Temperatur infolge der größeren mittleren Abstände die auf ein Teilchen wirkenden Kräfte geringer werden und die Schwingungen sich damit verlangsamen.

Tabelle II enthält einige mit Hilfe von Gl. (22) berechnete Viskositäten verschiedener Metalle am Schmelzpunkt. Man erkennt, daß

Tabelle II. Viskositäten einiger Metalle am Schmelzpunkt T_e nach Gl. (22).

Metall	T_e (Grad)	θ_D (Grad)	ΔV_e (cm³)	$N_L \cdot \varepsilon$ (cal)	$\eta_{ber.}$ (poise)	$\eta_{beob.}$ (poise)	$N_L \cdot \varepsilon / L_e$
Hg	234,3	96	0,52	1200	$1{,}80 \cdot 10^{-2}$	$2{,}05 \cdot 10^{-2}$	2,14
Pb	600	88	0,66	3100	$4{,}06 \cdot 10^{-2}$	$2{,}70 \cdot 10^{-2}$	2,54
Cd	594	172	0,66	2500	$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	$1{,}49 \cdot 10^{-2}$	1,71
Sn	505	260	0,46	2600	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$	1,50
Cu	1356	315	0,47	5700	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$	$3{,}36 \cdot 10^{-2}$	1,76

Gl. (22) die Viskositäten der einatomigen Metalle bis auf einen Faktor von der Größenordnung 1—2 darzustellen gestattet. Die relativ große Abweichung beim Cu kann daran liegen, daß der Schmelzpunkt dort bereits sehr hoch liegt, so daß der Wert von θ_D, der ja aus der Molwärme bei relativ niedrigen Temperaturen abgeleitet wird, infolge seiner Abnahme mit der Temperatur bereits merklich kleiner angesetzt werden muß als in der dritten Spalte der Tabelle angegeben ist. Auf diesem Umstand mag es beruhen, daß die übrigen berechneten η-Werte gleichfalls etwas zu klein ausfallen. Freilich macht hier das Blei eine Ausnahme, was aber offensichtlich an dem hohen Wert von ε liegt, denn wie die letzte Spalte zeigt, erreicht das Verhältnis von $N_L \cdot \varepsilon / L_e$ gerade beim Blei einen extremen Wert. Nach dem oben bemerkten sollte man eigentlich beim Hg, bei dem sich nach S. 318 verhältnismäßig große Löcher bilden, den größten Wert von $N_L \cdot \varepsilon / L_e$ erwarten. Es ist sehr wohl möglich, daß der in Spalte 5 angegebene ε-Wert des Bleis zu groß ist. Rechnet man nämlich mit einem Verhältnis $N_L \cdot \varepsilon / L_e \approx 2{,}0$ beim Blei, so erhält man als Wert von η beim Schmelzpunkt $\approx 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ Poise an Stelle der in der Tabelle angegebenen $4{,}06 \cdot 10^{-2}$ Poise, so daß dann das Blei sich den andern Metallen zwanglos eingliedert. Die Tatsache, daß jetzt die berechneten η-Werte durchweg etwas zu klein sind, entspricht dem Umstand, daß wir oben für D etwas zu große Werte berechneten, denn D und η sind ja nach Gl. (3a) reziprok zueinander.

Es ist bemerkenswert, daß Gl. (22) unter Verwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände und der Lindemann'schen Schmelzpunktformel[25]) für θ_D

$$\theta_D \approx 134 \sqrt{\frac{T_e}{M V^{1/3}}} \qquad (23)$$

(M = Molekulargewicht) zu der von Andrade (Zitat S. 313) für die Viskosität der Metalle am Schmelzpunkt aufgestellten Beziehung

$$\eta_{T_e} \approx 5{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T_e^{1/2} M^{1/2}}{V^{2/3}} \qquad (24)$$

führt, denn die Substitution des Lindemannschen Ausdrucks in Gl. (22) liefert:

$$\eta_{T_e} = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-4}}{134} \cdot \frac{T_e^{1/2} M^{1/2}}{V^{2/3}} \cdot \frac{V}{\Delta V_e} e^{\frac{\varepsilon}{kT_e}}. \qquad (25)$$

Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände darf $\frac{\Delta V_e}{V}$ und ε / T_e als konstant angesehen werden, womit bereits die allgemeine Gestalt der Gl. (24) resultiert. Der numerische Faktor kann ebenfalls erhalten werden, da e^{ε/kT_e} in der Nähe von 10 und $V/\Delta V_e$ bei Metallen zwischen 20 und 30 gelegen ist. Die Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände kompensieren sich in Gl. (25) teilweise, denn nach S. 316 (Gl. 14) entspricht einem größeren Wert von $\frac{\Delta V_e}{V}$ auch ein solcher von L_e / T_e und damit auch von e^{ε/kT_e}.

[25]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Auflage (Leipzig 1942), 168. In den folgenden Formeln soll nicht zwischen V_K und V_{fl} unterschieden werden, da dieser kleine Unterschied neben der Unsicherheit der Gl. (23) nicht ins Gewicht fällt.

Man kann versuchen, die für einatomige Molekeln erhaltenen Formeln direkt auf solche von kugelförmiger Gestalt, wie z. B. CH_4, CCl_4 usw. anzuwenden. Dabei zeigt sich jedoch, daß man bis auf den Fall des Methans zu hohe Werte erhält, nämlich für CH_4, CCl_4 und $SnCl_4$ der Reihe nach $1{,}9 \cdot 10^{-3}$; $5{,}8 \cdot 10^{-2}$ und 0,56 Poise an Stelle der gemessenen Werte $2{,}1 \cdot 10^{-3}$; $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ und 0,065 Poise. Dies ist insofern plausibel, als das Methan wegen der großen Schwingungsamplituden der H-Atome noch am ehesten als kugelförmig angesehen werden kann, während die anderen Molekeln eine deutlichere Ausbildung von Ecken und Zacken erkennen lassen, so daß bei diesen der Reibungswiderstand R merklich größer als nach der Stokes'schen Formel anzusetzen ist. Da dieser Widerstand in unserer Viskositätsformel (3a) bzw. (21) in den Nenner eingeht, wird ersichtlich, daß wir bei Verwendung des kleineren Stokes'schen Reibungswiderstandes zu hohe Werte für η finden[26]). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den nahezu kugelförmigen Molekeln N_2 und O_2; auch hier findet man aus Gl. (22) zwei- bis dreimal zu hohe Werte. Eine genauere Angabe ist hier nicht möglich, da die Temperaturabhängigkeit von η bei diesen kondensierten Gasen nicht genügend genau bestimmt ist.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe eines einfachen Flüssigkeitsmodells, nämlich des Löchermodells, wurde die Selbstdiffusion in einatomigen Flüssigkeiten berechnet, wobei als Berechnungsgrundlage die Beziehung zwischen Diffusion und dem mittleren Quadrat der Verschiebung der Teilchen diente. Durch Heranziehung der Stokes'schen Formel für den Reibungswiderstand, die durch eine geringfügige Änderung den atomaren Verhältnissen besser angepaßt wurde (Faktor 2), konnten die Ergebnisse leicht auf die Viskosität einatomiger Flüssigkeiten übertragen werden. Es gelang so eine Absolutberechnung der Werte von D und η, die an Hand der Erfahrung geprüft werden konnte und bei den einatomigen Metallen eine befriedigende Übereinstimmung lieferte. Eine direkte Übertragung der experimentell genauer nachprüfbaren Endformel für die Viskosität auf mehratomige Molekeln von kugelförmigem Bau liefert wegen des Versagens der einfachen Stokes'schen Formel im allgemeinen zu hohe Viskositätswerte.

[26]) Die Andrade'sche Formel für Metalle

$$\eta_{T_e} = 5{,}1 \cdot 10^{-4} \frac{M^{1/2} T_e^{1/2}}{V^{2/3}}$$

liefert viel zu kleine Werte für Molekeln vom Bau des Tetrachlorkohlenstoffs usw., das liegt daran, daß bei Andrade der Faktor e^{ε/kT_e} fehlt, der bei Molekeln von der Gestalt des CCl_4 wesentlich größer ist als bei Metallen, entsprechend der Tatsache, daß hier die gesamte Umwandlungswärme (Schmelzwärme + Energie der Rotationsumwandlungen im Festkörper) im Verhältnis zur Schmelztemperatur größer ist als bei Metallen. $N_L \cdot \varepsilon$ erweist sich auch jetzt wieder als ca. doppelt so groß wie die gesamte Umwandlungswärme.

Aus dem Forschungsinstitut Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Die Wirkung der Aggregation (Mizellbildung) auf die Höhe der Viskosität.

Von W. Philippoff (Berlin-Wilmersdorf). (Eingegangen am 1. Juli 1942)

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurden die Anteile des Formfaktors und der Solvatation beim Zustandekommen der Viskosität von niedermolekularen Paraffinderivaten größenordnungsgemäß festgelegt. Um das Ergebnis hier nochmals zu erwähnen, sei gesagt, daß die Viskosität $[\eta]$[2]) als Produkt eines „Formfaktors" $f(p)$, welcher von der Form der Teilchen, insbesondere vom Achsenverhältnis p von Ellipsoiden[3]) abhängig ist, und des spezifischen Volumens des gelösten Stoffes in Lösung v' aufgefaßt werden kann. Die Abhängigkeit $f(p)$ von p bringt auf Grund der hydrodynamischen Theorie Fig. 1, wobei die Ergebnisse sowohl für gestreckte Ellipsoide (Stäbchen) wie für abgeplattete Ellipsoide (Scheibchen) dargestellt sind.

Im Zuge einer weiteren Erforschung der für die Viskosität maßgebenden Faktoren wurde bei niedermolekularen Verbindungen der Einfluß der Solvatation, also von v', auf $[\eta]$ untersucht. Durch Änderung der Solvatation entweder durch verschiedene Lösungsmittel oder durch verschiedene aktive Gruppen bei gleicher Moleküllänge wurde eine Änderung von $[\eta]$ von 1 zu 5 festgestellt. Ähnliche Größe hat die Abhängigkeit von

[1]) W. Philippoff und K. Heß, Kolloid-Z. **97**, 170 (1941).

[2]) Vgl. W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

[3]) Vgl. A. Peterlin, Kolloid-Z. **86**, 230 (1939).

$[\eta]$ vom Lösungsmittel bei Kolloiden. Über den Einfluß des Formfaktors liegen bereits zahlreiche Untersuchungen von verschiedenen Seiten vor[4]).

Außer diesen beiden Faktoren hat man gelegentlich von der Aggregation als Ursache für eine hohe Viskosität gesprochen. Der Begriff der Aggregation ist sehr oft für verschiedene Erscheinungen benutzt worden. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wird unter Aggregation die Vereinigung von mehreren, ursprünglich kinetisch unabhängigen Teilchen (Primärteilchen) zu einem neuen, kinetisch unabhängigen Teilchen, dem Aggregat (Sekundärteilchen) verstanden, welches bis zu gewissem Grade gegen die Wirkung der Strömungskräfte stabil bleibt. Hierbei wird auf die Natur der dabei wirksamen Kräfte (Nebenvalenzen) nicht weiter eingegangen. Insbesondere interessieren uns Aggregate, welche bei den kleinsten meßbaren Konzentrationen noch beständig bleiben und nicht in die Primärteilchen zerfallen. Dieses ist hier wichtig, da nur auf die Änderung von $[\eta]$ mit der Aggregation eingegangen wird, daher Messungen in verdünnten Lösungen ausgeführt werden müssen.

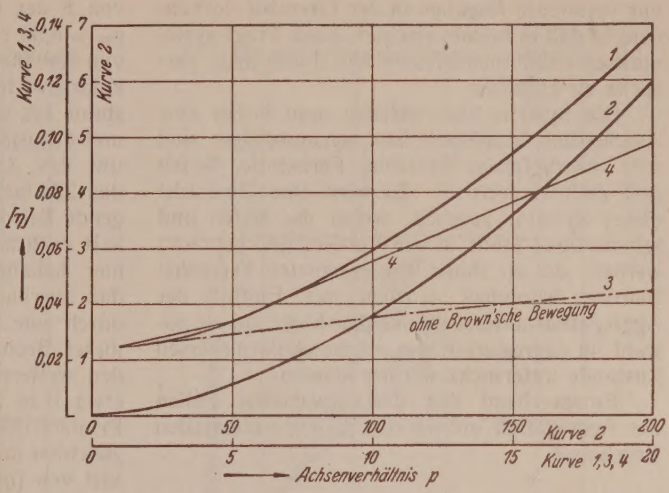


Fig. 1. Abhängigkeit der Größe $[\eta]$ (Anteil des Formfaktors bei $v' = 1$) vom Achsenverhältnis p von Rotationsellipsoiden.
1 und 2 gestreckte Ellipsoide mit totaler Brown'scher Bewegung, 3 dieselben ohne, 4 abgeplattete Ellipsoide mit Brown'scher Bewegung.

Betrachtet man das Zustandekommen der Viskosität $[\eta]$ vom Standpunkte der hydrodynamischen Theorie aus, so kann die Aggregation im wesentlichen den Formfaktor, nicht den Volumfaktor v' beeinflussen. Will man sich von vornherein ein Bild von den zu erwartenden Erscheinungen machen, so kommt man auf folgende mögliche Fälle:

1. Die Aggregate sind weniger asymmetrisch als die Primärteilchen (sie haben ein kleineres p): die Viskosität $[\eta]$ nimmt mit der Aggregation ab (Lateralaggregation)[5]).

2. Die Aggregate sind asymmetrischer (haben ein größeres p) als die Primärteilchen: die Viskosität $[\eta]$ steigt bei der Aggregation (Linearaggregation)[5]).

3. Die Aggregate sind den Primärteilchen geometrisch ähnlich: die Viskosität $[\eta]$ bleibt bei der Aggregation unverändert.

Außer diesen Möglichkeiten können noch andere überlagerte Effekte durch Änderung der Solvatation und durch die Immobilisierung[6]) von Lösungsmittelteilchen bei „sperrigen" Aggregaten auftreten. Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann bei der Bestimmung der Größe $[\eta]$ die kritische Konzentration der Mizellbildung c_k viskosimetrisch erfaßt werden. Unter c_k versteht man diejenige Konzentration, bei welcher in der ursprünglich molekulardispersen Lösung bei Konzentrationserhöhung kolloide Aggregate (Mizellen) auftreten. Oberhalb c_k besteht die Lösung nach den jetzt herrschenden Ansichten aus einer Suspensionsflüssigkeit der Konzentration c_k mit darin suspendierten Mizellen von der Gesamtmasse $c - c_k$. Über die Größe der Mizellen liegen noch keine endgültigen Bestimmungen vor. Bei Seifen und seifenähnlichen Stoffen, bei denen die meisten Untersuchungen dieser Art vorgenommen worden sind, sind 50 bis 200 Moleküle je Mizelle die richtige Größenordnung. Im Verlaufe der Viskositäts-Konzentrationskurve äußert sich c_k, falls die Mizellbildung zu einer Erhöhung von $[\eta]$ führt, in einem mehr oder weniger deutlichen Knick.

Über die Größenordnung der Beeinflussung der Viskosität durch Aggregation sind bisher

[4]) Z. B. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932); K. H. Meyer und A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Auflage (Braunschweig 1942).

[5]) G. A. Kausche, H. Ruska und E. Pfankuch, Naturwiss. **27**, 292 (1939).

[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 190 (1927).

nur verstreute Angaben in der Literatur vorhanden, so daß es ratsam erschien, diese Frage systematisch zusammenzufassen und durch neue Versuche zu ergänzen.

Die Systeme, bei welchen man bisher eine Aggregation festgestellt bzw. vermutet hat, sind sehr mannigfaltig: Proteine, Farbstoffe, Seifen und Zellulosederivate. Es wird eine Übersicht dieser Systeme gegeben, wobei die Seifen und seifenartigen Stoffe in den Vordergrund gebracht werden, da an ihnen bei geeigneter Versuchsführung besonders deutlich der Einfluß der Aggregation untersucht werden kann, da sie sowohl im aggregierten wie im molekulardispersen Zustande untersucht werden können.

Entsprechend den drei erwarteten Fällen der Aggregation ordnen sich die experimentellen Ergebnisse.

1. Lateralaggregation.

Dieser Fall der Aggregation ist vornehmlich bei Viren und Proteinen mit verschiedenen Methoden beobachtet worden. Besonders eindrucksvoll ist die unmittelbare Beobachtung der Aggregation des Tabakmosaikvirus im Übermikroskop[5]): die langgestreckten Teilchen vereinigen sich leicht zu Büscheln von parallel angeordneten Teilchen, wobei das Achsenverhältnis ersichtlicherweise kleiner als das Primärteilchen wird. Leider konnte bisher noch keine viskosimetrische Untersuchung dieses Vorganges, welcher aber für das Verständnis der Erscheinungen sehr anschaulich ist, durchgeführt werden. An Helix Pomatia Haemocyanin wurde von Svedberg und Mitarbeiter[7]) der Zerfall der Teilchen unter dem Einfluß von p_H-Änderungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge, der Diffusion und der Viskosimetrie untersucht, das Ergebnis ist in Tabelle I angeführt. Bei der Aggregation

Tabelle I. Wirkung der Aggregation auf die Viskosität von Helix Pomatia Haemocyanin.

p_H	M	f/f_0	p	$[\eta]$	$\varrho_F \cdot [\eta]$	$D \cdot 10^7$
6,67	6630000	1,241	4,76	0,0519	0,0704	1,38
8,60	813000	1,88	16,7	0,133	0,180	1,82

M = Ultrazentrifugales Molekulargewicht.
f/f_0 = Assymetriefaktor nach Svedberg.
p = Achsenverhältnis aus Sedimentation und Diffusion nach Polson.
D = Diffusionskonstante nach Polson in cgs.
ϱ_F = Dichte des trockenen Hämozyanins.

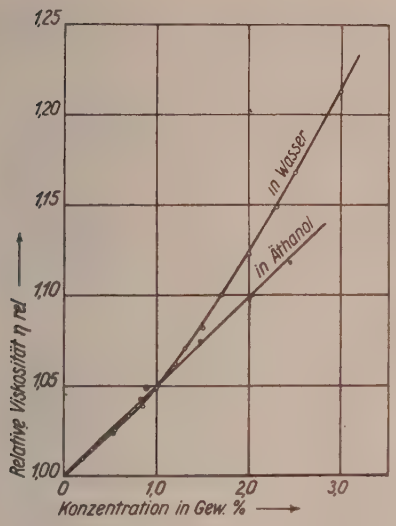
[7]) The Svedberg und I. B. Eriksson-Quensel, Biol. Bull. **71**, 498 (1936); A. Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939).

von 8 der ursprünglichen Teilchen, welche bei $p_H = 8{,}60$ stabil sind und ein Molekulargewicht von 800000 haben, zu einem Aggregat vom Molekulargewicht von 6400000, welches bei $p_H = 6{,}67$ stabil ist, sinkt das durch die Ultrazentrifuge und diffusiometrisch gemessene Achsenverhältnis um das 3,5fache, die Viskosität $[\eta]$ um das 2,56fache. Dieses außerordentlich überzeugende Beispiel steht leider in seiner Ausführlichkeit noch allein da. Es ist aber im Rahmen der hier behandelten Frage wichtig festzustellen, daß überhaupt ein Fall von Viskositätsabnahme durch eine Aggregation möglich ist. Die Größe dieser Beeinflussung, welche zum Vergleich mit den weiteren Ergebnissen dienen wird, ist also etwa 1 zu 2,5 für eine 8fache Aggregation der Primärteilchen, also in der Größenordnung vergleichbar mit der früher[1]) festgestellten Abhängigkeit von $[\eta]$ vom Lösungsmittel.

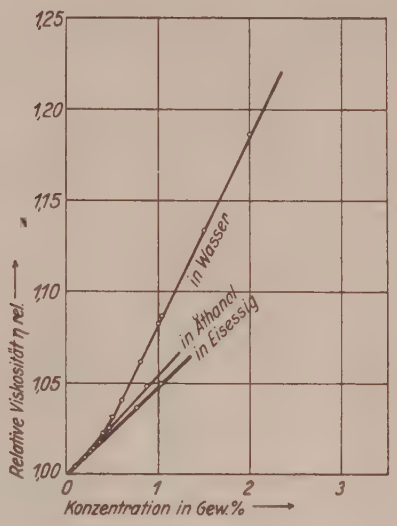
2. Linearaggregation.

Es wird sehr oft angenommen, daß die Aggregate dadurch entstehen, daß die Primärteilchen Ende an Ende aggregieren. In dieser reinen Form wird diese Art der Aggregation wohl nur selten vorkommen, öfters tritt eine kombinierte Aggregation auf, bei der einige Teilchen das Aggregat verlängern, andere dagegen die Dicke vergrößern. In diesem Abschnitt soll im wesentlichen nur der Fall behandelt werden, bei welchem das Achsenverhältnis durch Aggregation zunimmt.

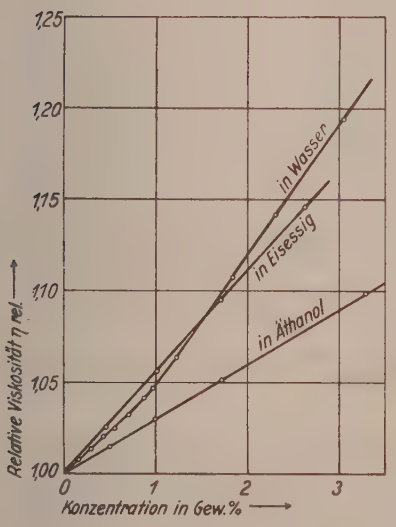
Es ist experimentell erwiesen, daß diese Art der Aggregation bei den Seifen und den seifenartigen Stoffen auftritt. Um dieses anschaulicher darzustellen und insbesondere die Größenordnung der Effekte zu berechnen, ist in Tabelle II eine Zusammenstellung von $[\eta]$-Werten einer Reihe von mizellbildenden Kolloiden in molekulardisperser Lösung zusammengestellt. Die Werte der verschiedenen Beobachter stimmen im allgemeinen recht gut überein und liegen im Bereiche über 6 Kohlenstoffatome zwischen 0,04 und 0,06. Somit sind die $[\eta]$-Werte der mizellbildenden Verbindungen im allgemeinen ziemlich klein und nur wenig größer als der theoretische Wert von Einstein für Kugeln, welcher 0,025 beträgt. In Fig. 2 sind einige Beispiele für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität für einige Derivate des Dodekans ($C_{12}H_{26}$) bei kleinsten relativen Viskositäten im Gebiete um c_k gegeben. Um den Knick besonders deutlich hervortreten zu lassen, sind die entsprechenden Kurven für die Lösungen in Äthanol bzw. Eisessig eingezeichnet, bei welchen diese Stoffe molekulardispers gelöst sind.



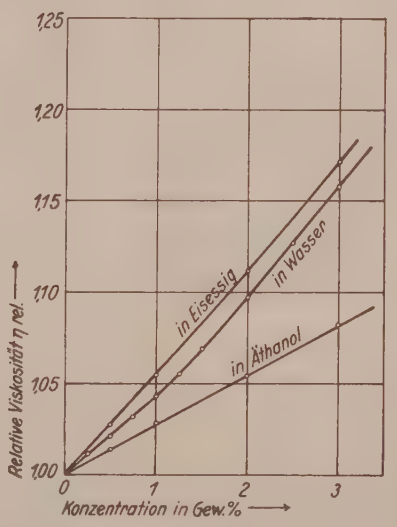
a



b



c



d

Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von:

a) Kalium-Laurat in Wasser und Äthanol.
b) Laurylschwefelsaures Na in Wasser, Äthanol und Eisessig.
c) Laurylpyridiniumchlorid in Wasser, Äthanol und Eisessig.
d) Lauryltrimethylammoniumbromid in Wasser, Äthanol und Eisessig.

Tabelle II. $[\eta]$-Werte für Seifen und seifenartige Stoffe in molekulardisperser Lösung in Wasser nach verschiedenen Beobachtern.

Stoff	Temp.	$[\eta]$	Autor
Na-Formiat . .	20	0,0285	Philippoff
Na-Formiat . .	25	0,0274	v. Reyher[1])
Na-Azetat. . .	20	0,0430	Philippoff
Na-Azetat. . .	25	0,0424	v. Reyher[1])
Na-Propionat .	25	0,0450	v. Reyher[1])
Na-Butyrat . .	20	0,0495	Philippoff
Na-Butyrat . .	25	0,0480	v. Reyher[1])
Na-Valeriat . .	20	0,0510	Philippoff
Na-Capronat .	15	0,0460	Müller v. B.[2])
Na-Capronat .	20	0,0515	Philippoff
Na-Heptylat .	15	0,0490	Müller v. B.[2])
Na-Heptylat .	20	0,0530	Philippoff
Na-Caprylat . .	15	0,0535	Müller v. B.[2])
Na-Caprylat . .	20	0,0525	Philippoff
Na-Nonylat . .	15	0,0555	Müller v. B.[2])
Na-Nonylat . .	20	0,0540	Philippoff
Na-Caprinat . .	15	0,0585	Müller v. B.[2])
Na-Caprinat . .	20	0,0565	Philippoff, Lamm[3])
Na-Undecylat .	20	0,0530	Philippoff
Na-Undecylenat	20	0,0555	Philippoff
Na-Undecylenat	40	0,0505	Philippoff
Na-Laurat . .	20	0,0590	Philippoff
Na-Laurat . .	(40	0,068)	Hirose[4])
K-Laurat . . .	20	0,0470	Philippoff
Dodecylschwefelsaures-Na .	20	0,0465	Philippoff
Laurylpyridiniumchlorid	20	0,0470	Philippoff
Lauryltrimethylammoniumbromid . .	20	0,0420	Philippoff

[1]) R. v. Reyher, Z. physik. Chem. **2**, 744 (1888).
[2]) C. F. Müller von Blumencron, Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **42**, 101, 139 (1922).
[3]) O. Lamm und H. Högberg, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).
[4]) M. Hirose, J. Soc. chem. Ind. Japan **31**, 143 B (1928).

Die Werte der älteren Autoren sind vom Verfasser auf $c \to 0$ graphisch extrapoliert, um $[\eta]$ zu bestimmen.

Tabelle III. $[\eta]$-Werte für Seifen und seifenartige Stoffe in Wasser in mizellardisperser Lösung.

Stoff	Temp.	$[\eta]$	Autor
Na-Capronat .	20	0,058	Philippoff
Na-Nonylat . .	20	0,059	Philippoff
Na-Caprinat . .	20	0,063	Philippoff
Na-Undecylat .	20	0,064	Philippoff
Na-Undecylenat	20	0,075	Philippoff
Na-Laurat . .	20	0,097	Philippoff
K-Laurat . . .	20	0,090	Philippoff
Na-Palmitat .	20	0,072	Malik[1])
Na-Palmitat .	70	0,098	Farrow[3])
Na-Palmitat .	80	0,127	Philippoff
Na-Stearat . .	70	0,078	Clarke[2])
Na-Stearat . .	80	0,130	Philippoff
Na-Oleat . . .	20	0,110	Philippoff
K-Oleat. . . .	20	0,109	Philippoff
K-Oleat. . . .	20	0,055	Angelescu[4])
Na-Linolenat .	20	0,087	Philippoff
Dodecyl-phenyl-polyglycol m. 12 Ä. O. (II/4)	20	0,070	Philippoff
Dodecyl-phenyl-polyglycol m. 30 Ä. O. (II/6)	20	0,081	Philippoff
Dodecyl-phenyl-polyglycol m. 30 Ä. O. (II/6)	60	0,069	Philippoff
Dodecylschwefelsaures-Na .	20	0,103	Philippoff
Laurylpyridiniumchlorid	20	0,072	Philippoff
Lauryltrimethylammoniumbromid . .	20	0,060	Philippoff

[1]) N. A. Jajnik und K. S. Malik, Kolloid-Z. **36**, 322 (1925); K. S. Malik, Kolloid-Z. **39**, 322 (1926).
[2]) B. L. Clarke, Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, 1 (1925).
[3]) F. D. Farrow, J. Chem. Soc. London **101**, 347 (1912).
[4]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247 (1930).

Um eine Übersicht über die Verhältnisse bei mizellarer Lösung zu geben, sind in Tabelle III die $[\eta]$-Werte von seifenähnlichen und anderen mizellardispersen Stoffen zusammengefaßt. Die Werte sind nur wenig höher als diejenigen der Tabelle II und betragen 0,06 bis 0,13, also rund das Doppelte der Werte für die molekulardispersen Lösungen. In Tabelle III sind auch zahlreiche Stoffe angeführt, welche nur in mizellardisperser Lösung untersucht werden können. Um die Wirkung der Mizellbildung deutlicher zu zeigen, sind in Tabelle IV nur diejenigen Stoffe zusammengestellt (vgl. dazu Fig. 2) welche im selben oder auch in verschiedenen Lösungsmitteln sowohl im molekulardispersen wie im mizellardispersen Zustande gemessen werden konnten. Als Ergebnis erhält man bei dieser Art der Aggregation eine Erhöhung von $[\eta]$ um das 1,7fache, was nicht sehr erheblich ist. Die Größenordnung bleibt jedenfalls mit den früher beschriebenen Versuchen an Proteinen sehr ähnlich.

Es ist bemerkenswert, daß der Stoff II/6 mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bei Aggregation nur eine Steigerung von $[\eta]$ um das 1,5-fache aufweist. Angesichts seines Molekulargewichtes könnte dieser Stoff bereits den Hemikolloiden zugezählt werden, trotzdem ist die Wirkung der Aggregation verhältnismäßig gering.

Tabelle IV. $[\eta]$-Werte in molekular- und mizellardisperser Lösung.

Stoff	$[\eta]_{Mol}$ Wasser	$[\eta]_{v\text{-}Mol}$ Äthanol	$[\eta]_{Miz}$ Wasser	$[\eta]_{Miz}/[\eta]_{Mol}$ Wasser	$[\eta]_{Miz}/[\eta]_{Mol}$ Äthanol
Na-Laurat	0,0592	0,0710	0,097	1,64	1,37
K-Laurat	0,0470	0,0620	0,090	1,91	1,45
DSNa	0,0465	0,0635	0,103	2,21	1,62
LPC	0,0470	0,0382	0,072	1,53	1,89
LMB	0,0420	0,0343	0,060	1,43	1,75
Na-Oleat	—	0,0635	0,110	—	1,73
Stoff II/6	—	0,0530	0,081	—	1,53

Mol bedeutet molekulare Lösung, Miz mizellare.
$[\eta]_v$ = bezogen auf Volumprozente g/100 cm³.
DSNa = Dodecylschwefelsaures Na.
LPC = Laurylpyridiniumchlorid.
LMP = Lauryltrimethylammoniumbromid.
II/6 = Dodecyl-phenyl-polyglycoläther mit 30 Molen Äthylenoxyd.

Mittelwert:
= 1,74 ± 0,4 (± 23%) Wasser/Wasser
= 1,62 ± 0,27 (± 16%) Wasser/Äthanol
Gesamtmittelwert: 1,7 ± 20 %.

Dieser Stoff bildet sozusagen einen Übergang zu den später betrachteten Hochpolymeren.

Wie man die Mizellbildung bei den Seifen und seifenähnlichen Stoffen geometrisch anschaulich machen kann, ist noch nicht allgemeingültig festgelegt: Hartley[8]) bevorzugt eine weitgehend ungeordnete Kugelmizelle nach Fig. 3, deren Oberfläche aus den hydrophilen Gruppen gebildet wird. Stauff[9]) nimmt eine gewisse Parallelordnung der Kohlenwasserstoffketten innerhalb der Kugelmizelle nach Fig. 3 an, während wir[10]) eine weitgehend geordnete Anordnung nach Fig. 4 in Gestalt eines Doppelblättchens bevorzugen. Alle diese Modelle nehmen jedenfalls eine Aggregation in mehreren Richtungen des Raumes an. Die Überlegungen, welche zu diesen Modellen führen, sollen hier nicht weiter wiedergegeben werden, um so mehr, als sie bereits öfters erörtert wurden.

Bei den Farbstoffen liegen nur spärliche Bestimmungen von $[\eta]$ im mizellaren Gebiet vor. Die zuverlässigsten Werte für die nachweislich „kolloid-gelösten" Farbstoffe sind in Tabelle V

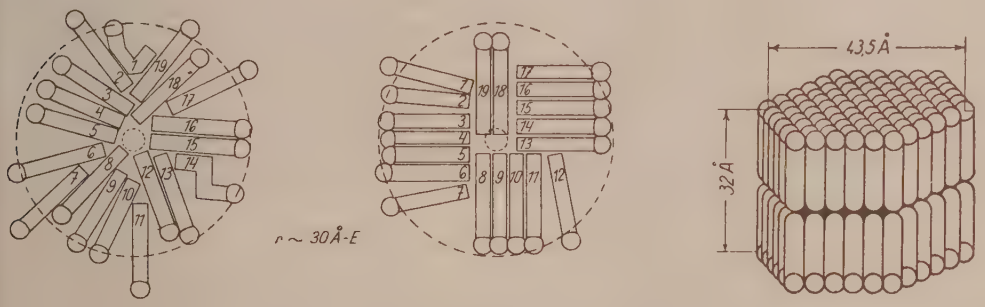


Fig. 3. Aufbau der Seifenmizelle (Kleinmizelle): a) nach Hartley, b) nach Stauff.

Fig. 4. Aufbau der Seifenmizelle (Kleinmizelle) nach Philippoff.

Tabelle V. $[\eta]$-Werte für mizellardisperse Farbstoffe.

Stoff	Temp.	$[\eta]$	Autor
Kongorot pro Analysi	20	0,0321	Philippoff
Kongorot käuflich	20	0,0435	Philippoff
Baumwollgelb, kfl.	20	0,0720	Philippoff
Nachtblau, gereinigt	25	0,0820	Biltz und Steiner[1])

[1]) W. Biltz und H. Steiner, Z. physik. Chem. **78**, 507 (1910).

angeführt. Diese Werte unterscheiden sich nur wenig von denjenigen der Seifen in Tabelle IV. Man ersieht aus Tabelle V die starke Abhängigkeit der Viskosität $[\eta]$ von der Reinigung, was hier nicht weiter behandelt wird. Also auch bei den Farbstoffmizellen ist die Aggregation nur verhältnismäßig wenig wirksam. Eine Vorstellung über den Aufbau der Farbstoffmizellen von Benzidinfarbstoffen haben, wie in Fig. 5 gezeigt ist, Pauli

[8]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of paraffin-chain salts (Paris 1936).
[9]) J. Stauff, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941).
[10]) K. Heß und J. Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937); K. Heß, H. Kießig und W. Philippoff, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939); K. Heß, H. Kießig und W. Philippoff, Fette u. Seifen **48**, 377 (1941); W. Philippoff, Kolloid-Z. **96**, 255 (1941); H. Kießig, Kolloid-Z. **96**, 252 (1941); K. Heß, Fette u. Seifen **49**, 81 (1942).

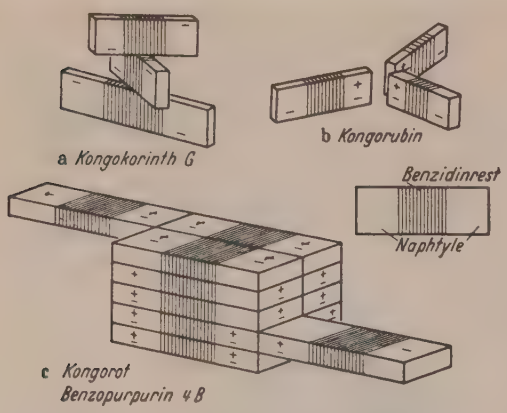


Fig. 5. Aufbau der Farbstoffmizelle nach Pauli und Lang.

und Lang[11]) gegeben. Insbesondere beim viskosimetrisch untersuchten Kongorot lagern sich die Ebenen der Benzolkerne aufeinander zu einem dreidimensionalen Aggregat.

Weiterhin wurde in neuester Zeit noch die Aggregation von Zelluloseestern, namentlich Äthylzellulose von Staudinger und Reinecke[12]) und insbesondere sehr ausführlich von Steurer[13]) untersucht. In dipollosen Lösungsmitteln, insbesondere in Benzol, lagern sich die Äthylzellulosemoleküle zu Aggregaten von etwa 4 (genauer 3,8) Molekülen zusammen, wobei die Viskosität $[\eta]$ steigt, während der osmotische Druck fällt. Durch einen Zusatz von nur 1 Proz. Äthanol werden diese Aggregate zerstört (Tabelle VI). Hier wird die Viskosität $[\eta]$ wohl heraufgesetzt, aber nicht im selben Maße wie der Polymerisationsgrad. Die Viskositätssteigerung erfolgt im Verhältnis 1 zu 2,3, während der Polymerisationsgrad um das 3,8fache ansteigt. Man müßte wohl auch in diesem Falle eine kombinierte Aggregation sowohl in der Länge wie in der Breite annehmen. Solche Fälle von Aggregation von Hochpolymeren sind noch sehr spärlich untersucht; es ist wahrscheinlich, daß man viel öfters als bisher mit einer Aggregation bei Hochpolymeren zu rechnen hat. Die Größenordnung der Beeinflußbarkeit von $[\eta]$ durch die Aggregation hält sich im selben Rahmen wie bei den anderen Verbindungen.

Tabelle VI. Assoziation von Äthylzellulose in Benzol nach Steurer.

Lösungsmittel	Molgewicht 20° C	$[\eta]$ 10° C
Benzol + 1% Äthanol .	48 100	2,81
Benzol	183 000	4,48

[11]) Wo. Pauli und F. Lang, Mh. Chem. **67**, 159 (1936).
[12]) H. Staudinger und F. Reinecke, Ann. Chem. **535**, 71 (1938).
[13]) E. Steurer, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 1, 16 (1941).

3. Viskosimetrisch nicht feststellbare Aggregation.

Verfolgt man den früher angeführten Gedanken weiter, so kommt man zwangsläufig zu der Vorstellung, daß bei einer Aggregation in mehreren Richtungen des Raumes ohne weiteres der Fall eintreten kann, daß die Aggregate den Primärteilchen geometrisch ähnlich werden, was nach der hydrodynamischen Theorie der Viskosität zu keiner Änderung von $[\eta]$ führen kann. Eine solche Art der Aggregation hat bei Casein Nitschmann[14]) angenommen, um die Effekte beim Beeinflussen des Lösungszustandes des Kaseins durch Elektrolytzusatz zu erklären. Bei Elektrolytzusatz bleibt die Viskosität im wesentlichen ungeändert, während bei den Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung sowohl die Stärke der Doppelbrechung als auch der Orientierungswinkel starke Änderungen aufweisen. Zum Verständnis dieser Aggregation hat Nitschmann das in Fig. 6 gezeigte Modell vorgeschlagen.

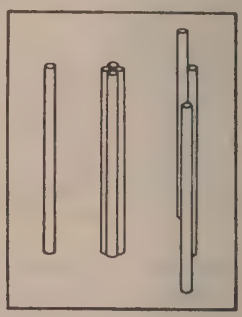


Fig. 6
Die Aggregation von Kasein nach Nitschmann.

Eine ähnliche, viskosimetrisch nicht feststellbare Aggregation tritt nach Untersuchungen von Philippoff[15]) auch am Kaliumlaurat mit geringem Elektrolytzusatz auf: der zuerst deutlich feststellbare Knick an der Stelle der kritischen Konzentration der Mizellbildung c_k verschwindet voll-

[14]) Hs. Nitschmann, Helv. chim. Acta **21**, 315 (1938).
[15]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **96**, 255 (1941).

kommen. Diese Erscheinung ist aber noch zu wenig untersucht, um weitere Aussagen zu gestatten.

4. Schlußfolgerungen.

Aus den gebrachten, noch ziemlich wenig zahlreichen Versuchsergebnissen kann man schließen, daß die Wirkung der Aggregation in dem hier behandelten Sinne auf $[\eta]$ verhältnismäßig gering ist, sie übersteigt nicht, soweit bisher untersucht, das Verhältnis von 1 zu 2,5. Somit ist sie im allgemeinen nicht viel größer als die in der vorangehenden Arbeit[1]) festgestellte Größe für die Beeinflussung von $[\eta]$ durch das Lösungsmittel, welche etwa 1 zu 1,5 war. Somit ist die Wirkung der Aggregation auf $[\eta]$ nicht so groß, daß die schon jetzt festgelegten Beziehungen dadurch wesentlich geändert werden.

Diese Aussagen beziehen sich, wie schon eingangs erwähnt, nur auf die Größe $[\eta]$. Bei konzentrierteren Lösungen höherer Viskosität kann die Aggregation, wie z. B. im Falle der Seifen mit Elektrolytzusatz, um viele Größenordnungen größere Effekte hervorrufen. Diese stehen in Zusammenhang mit Änderungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Strukturviskosität. Auf diese Erscheinungen wird später noch genauer eingegangen werden.

Diese Ausführungen beziehen sich nur auf solche Konzentrationen, bei welchen $[\eta]$ direkt ermittelt werden kann, also bis zu einer relativen Viskosität von etwa 1,2 im Gebiete der sogenannten „Kleinmizellen“[9]). Unter diesen Umständen ist der Wert von $[\eta]$ für die mizellargelösten Stoffe höchstens 0,13, wie aus Tabelle III hervorgeht.

Die Aggregation, welche hier behandelt wurde, führt im wesentlichen zu konzentrationsunabhängigen Aggregaten, im Gegensatz zu den oft bei konzentrierteren Lösungen vorkommenden Aggregaten, welche bei steigender Konzentration ständig in der Größe zunehmen. Es wurde also der theoretisch einfachste Fall behandelt.

5. Zusammenfassung.

Auf Grund angeführter Beispiele wird gezeigt, daß die Aggregation zu konzentrationsunabhängigen Aggregaten infolge Änderung des Formfaktors eine maximale Änderung von $[\eta]$ von etwa 1 zu 2,5 bedingt, was in der Größenordnung der früher festgelegten Lösungsmittelabhängigkeit von $[\eta]$ infolge Änderung der Solvatation liegt. Die Aggregation kann auch zu einer Herabsetzung von $[\eta]$ führen.

* * *

Herrn Prof. Dr. K. Heß danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse, Herrn Dr. H. Kießig für die freundliche Hilfe bei der Abfassung der Arbeit. Ferner spreche ich der Süddeutschen Zellwolle AG. in Kehlheim/Donau und im besonderen Herrn Direktor K. Borst für die Förderung der Arbeit meinen ergebenen Dank aus und der Firma Böhme Fettchemie G. m. b. H., Chem. Laboratorium, für die liebenswürdige Überlassung einiger Paraffinderivate.

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Dr. H. C. Stuhlmann, Berlin-Dahlem.

Über die Viskosität von Mischungen linearer hochpolymerer Substanzen.

Von Waldemar Broser und Hans-Egon Krüger.

(Eingegangen am 21. Mai 1942)

Einführung.

Das viskosimetrische Verhalten der Lösungen von linearen Hochpolymeren, wie z. B. Zellulosederivaten, Kautschuk, Polyvinylverbindungen, Polystyrolen usw., ist infolge der großen technischen Bedeutung dieser Substanzen eingehend untersucht worden. Es hat sich herausgestellt, daß die Herkunft bzw. die Herstellung und die weitere Vorbehandlung der untersuchten Substanzen einen großen Einfluß auf die Fließeigenschaft der betrachteten Systeme ausübt. So zeigen z. B. Zellulosederivate trotz gleicher Grundviskosität dennoch verschiedenes mechanisches Verhalten. Dies ist in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß die praktisch zugänglichen Hochpolymeren keine einheitlichen Individuen darstellen, sondern stets in mehr oder weniger heterodisperser Verteilung vorliegen.

Es wurden daher schon vor längerer Zeit Versuche zur Klärung dieser Erscheinung unternommen. Neben der Zerlegung der Hochpolymeren in Fraktionen wurden auch viskosimetrische Messungen an künstlichen Mischungen von an sich schon heterodispersen Hochpolymeren hierzu herangezogen. So untersuchten W. Kumichel (1) Mischlösungen von Nitrozellulose und H. J.

Rocha (2) solche von Äthylzellulose. Fikentscher und Mark (3) haben Mischungsversuche an Crêpekautschuk und an Nitrozellulose und Atsuki und Ishiwara (4) an Nitrozellulose durchgeführt. Fikentscher (5) stellte auf Grund von Messungen an Polyvinylazetat die Additivität der „Eigenviskositäten" fest, und W. Philippoff (6) fand im Anschluß an Mischungsversuche mit Nitrozellulose- und Zellitlösungen empirisch seine Mischungsregel

$$[\eta]_m \cdot c_m = \Sigma [\eta]_i \cdot c_i,$$

die von Kauppi und Bass (7) und von Shimoda und Kamihara (8) auch für Mischungen verschiedener Kolloide bestätigt werden konnte.

In jüngster Zeit haben die großen Erfolge, die durch das Verspinnen von Linearpolymeren, besonders von Superpolyamiden, aus der Schmelze erzielt wurden, das Interesse auch auf das viskosimetrische Verhalten von Schmelzen solcher hochpolymeren Stoffe gelenkt. In diesen Schmelzen liegen ebenso wie bei den Lösungen der Hochpolymeren polymerhomologe Mischungen vor. Auch hierbei zeigen sich infolge der Heterodispersität ähnliche Erscheinungen wie bei den Lösungen. Flory (9) untersuchte Mischschmelzen von Polyestern verschiedenen Polymerisationsgrades an Polydekamethylenadipat. Er konnte dabei die Viskosität der Mischschmelzen aus der Zähigkeit der einzelnen Komponenten und ihren Mengenverhältnissen auf graphischem Wege im voraus mit zufriedenstellender Genauigkeit ermitteln.

Die in den erwähnten Arbeiten gebrachten Mischungsregeln für Lösungen widersprechen nicht nur teilweise einander, sondern stehen auch in keinem direkten Zusammenhang mit den an Schmelzen beobachteten Tatsachen. Solche Zusammenhänge lassen sich zur Zeit allein auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch nicht ohne theoretische Überlegungen erkennen.

Um diese noch fehlenden Beziehungen zu finden, wird im folgenden versucht, zugunsten einer der empirisch gefundenen Mischungsregeln auf dem Wege theoretischer Überlegungen zu entscheiden und den Zusammenhang zwischen den bei Lösungen und bei Schmelzen beobachteten Erscheinungen aufzuzeigen. Unter Zugrundelegung von allgemein anerkannten und größtenteils auch theoretisch begründeten Formulierungen wird eine Mischungsregel abgeleitet, die in ihrer allgemeinen Form sowohl für Schmelzen als auch für Lösungen linearer hochpolymerer Substanzen gilt. Durch Anwendung dieser allgemeinen Gleichung auf spezielle Fälle werden dann Mischungsregeln für jeden Sonderfall erhalten.

Allgemeines.

Als Ausgangspunkt der Betrachtung dient die durch viele Versuche für Lösungen und Schmelzen erhärtete Tatsache, daß die Viskosität η innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine Funktion des Molekulargewichts M ist:

$$\eta = f(M) \quad \text{bzw.} \quad M = F(\eta). \qquad [1]$$

Hierdurch wird das Problem ganz allgemein auf die Ermittlung des viskosimetrisch wirksamen Durchschnittsmolekulargewichtes zurückgeführt.

Nun sind aber in einem Gemisch von Hochpolymeren verschiedene Definitionen (10) des Durchnittsmolekulargewichtes möglich, von denen die wichtigsten die über die Teilchenzahlen (Zahlendurchschnitt, number average) und die über die Teilchengewichte (Gewichtsdurchschnitt, weight average) gemittelten Molekulargewichte sind.

Das viskosimetrisch wirksame Durchschnittsmolekulargewicht ist, wie G. V. Schulz (11) zeigte, das gewichtsdurchschnittliche, das definiert ist gemäß

$$M_g \equiv \frac{\Sigma M_z^2 \cdot N_z}{\Sigma M_z \cdot N_z} = \frac{\Sigma M_z \cdot G_z}{\Sigma G_z} = \frac{\Sigma M_z \cdot G_z}{G_m}. \qquad [2]$$

Hierin bedeuten: M_z das Molekulargewicht eines Z-gliedrigen Teilchens und N_z ihre Anzahl Mole in der betrachteten Menge heterodisperser Substanz; mithin $M_z \cdot N_z \equiv G_z$ das absolute Gewicht der Gesamtheit Z-gliedriger Teilchen und $\Sigma M_z \cdot N_z \equiv G_m$ das absolute Gewicht des gesamten betrachteten Stoffes.

Setzt sich ein Gemisch aus mehreren Komponenten zusammen, so erhält man:

$$M_{g_m} = \frac{(\Sigma M_z G_z)_1 + (\Sigma M_z G_z)_2 + \dots}{G_m} = \frac{\Sigma (\Sigma M_z G_z)_i}{G_m} \qquad [3]$$

und da entsprechend Gl. [2] $(\Sigma M_z \cdot G_z)_i = M_{g_i} \cdot G_i$

$$M_{g_m} = \frac{1}{G_m} \Sigma M_{g_i} \cdot G_i \qquad [4]$$

oder unter Hinzuziehung von Gl. [1]

$$F(\eta_m) = \frac{1}{G_m} \Sigma F(\eta_i) \cdot G_i. \qquad [4a]$$

Aus dieser allgemeinen Gleichung läßt sich durch Einsetzen einer für den betreffenden Fall gültigen expliziten Form von Gl. [1] die Viskosität der Mischung aus der Zähigkeit der Komponenten und ihrem Gewichtsverhältnis berechnen.

Lösungen.

Während über die durch Gl. [1] ausgedrückte Tatsache, daß die Viskosität innerhalb einer polymerhomologen Reihe vom Molekulargewicht abhängig ist, im großen ganzen Einigkeit herrscht,

gehen die Meinungen über eine für Lösungen gültige explizite Form von Gl. [1] z. T. erheblich auseinander.

Wegen ihrer Einfachheit und ihrer großen Verbreitung im Schrifttum sei die Staudingersche Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung der Auswertung von Gl. [4a] zugrunde gelegt. Obgleich sich diese, von Staudinger als Viskositätsgesetz bezeichnete Beziehung in vielen Fällen als brauchbar erwiesen hat und auch im Anschluß an von W. Kuhn entwickelten Vorstellungen von M. L. Huggins (12) theoretisch abgeleitet werden konnte, so ist doch oft das nach dieser Beziehung ermittelte Molekulargewicht mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet, die natürlich auch in die folgende Berechnung eingeht. Aus diesem Grunde ist eine Gültigkeit der nachstehend abgeleiteten Formeln immer nur dann zu erwarten, wenn mit dem Zutreffen der erwähnten Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung zu rechnen ist.

Das „Staudinger'sche Viskositätsgesetz" (13) lautet:

$$\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{rel}-1}{c} \equiv [\eta] = K_{äq}\cdot Z. \qquad [5]$$

Hierin bedeutet η_{rel} die relative Viskosität, c die Konzentration in g/Liter, Z die Anzahl Kettenglieder je Makromolekül und $K_{äq}$ eine universelle Konstante, die ungefähr den Wert 10^{-4} besitzt, jedoch vom Lösungsmittel und der Solvatation abhängt; $[\eta]$ wird nach einem Vorschlag von Matthes (14) als „Grundviskosität" bezeichnet*).

Von Z gelangt man auf folgendem Wege zu M: Bezeichnet man die „Molekular"-Gewichte der einzelnen Kettenglieder mit m_i, so ist das mittlere Kettengliedgewicht[1])

$$\bar{m} \equiv \frac{\Sigma m_i}{Z} = \frac{M}{Z}, \qquad [6]$$

worin M das Molekulargewicht einer homodispersen Verbindung von Z Kettengliedern bedeutet. Gl. [5] nimmt also folgende Form an:

$$[\eta] = K_{äq}\cdot\frac{M}{\bar{m}} \qquad [7]$$

oder — etwas umgeformt — für heterodisperse Substanzen

$$M_g = [\eta]\frac{\bar{m}}{K_{äq}}. \qquad [8]$$

*) Nachtrag während des Druckes: Philippoff [Kolloid-Z. 98, 92 (1942)] schlägt für diese Größe die Bezeichnung „Viskositätskonstante" vor.

[1]) Auch Kettenäquivalenzgewicht genannt (Staudinger).

Setzt man diesen Wert unter Beachtung, daß

$$\frac{G_i}{G_m} = \frac{c_i}{c_m},$$

in Gl. [4] ein, so ergibt sich die Grundviskosität der Mischung zu:

$$[\eta]_m = \frac{\Sigma[\eta]_i\cdot\bar{m}_i\cdot c_i}{\bar{m}_m\cdot c_m} \qquad [9]$$

(c_i Konzentration der Komponente i; c_m Gesamtkonzentration der Mischlösung).

Zur Auswertung dieser Formel ist noch $\bar{m}_m$ zu ermitteln.

Das „mittlere Kettengliedgewicht" jeder einzelnen Komponente ergibt sich aus dem Grundmolekulargewicht $\mathfrak{M}_i$ und der Anzahl Kettenglieder je Grundmolekül $\mathfrak{Z}_i$ unter Vernachlässigung der Endgruppen gemäß:

$$\bar{m}_i = \frac{\mathfrak{M}_i}{\mathfrak{Z}_i} \qquad [10]$$

oder, wenn man Gl. [10] auf die $\mathfrak{N}_i$ in der betreffenden Menge vorhandenen Grundmole bezieht:

$$\bar{m}_i = \frac{\mathfrak{N}_i\cdot\mathfrak{M}_i}{\mathfrak{N}_i\cdot\mathfrak{Z}_i}. \qquad [11]$$

Wie man ohne weiteres erkennt, stellt $\mathfrak{N}_i\cdot\mathfrak{M}_i$ das Gewicht G_i der Komponente i und $\mathfrak{N}_i\cdot\mathfrak{Z}_i$ die in ihr vorhandene Anzahl Kettenglieder N_i dar, also

$$\bar{m}_i = \frac{G_i}{N_i}. \qquad [12]$$

$\bar{m}_m$ ergibt sich daraus durch Summieren über Zähler und Nenner:

$$\bar{m}_m = \frac{\Sigma G_i}{\Sigma N_i}. \qquad [13]$$

Berücksichtigt man, daß $\Sigma G_i \equiv G_m$ (vgl. Gl. [2]) und gemäß Gl. [12] $N_i = G_i/\bar{m}_i$, so folgt:

$$\bar{m}_m = \frac{G_m}{\Sigma G_i/\bar{m}_i} = \frac{c_m}{\Sigma c_i/\bar{m}_i}. \qquad [14]$$

Durch Einsetzen in Gl. [9] erhalten wir die — auch für Mischungen nicht-polymerhomologer Substanzen gültige — Gleichung:

$$[\eta]_m = \frac{1}{c_m{}^2}\left(\sum\frac{c_i}{\bar{m}_i}\right)\cdot\sum[\eta]_i\cdot\bar{m}_i\cdot c_i. \qquad [15]$$

Für polymerhomologe Mischungen ($\bar{m}_i = \bar{m}_m$) nimmt Gl. [15] die einfachere Gestalt

$$[\eta]_m = \frac{1}{c_m}\sum[\eta]_i\cdot c_i \qquad [16]$$

an, die mit der von W. Philippoff (6) empirisch gefundenen Mischungsregel identisch ist.

Wie aus der Ableitung hervorgeht, wurde Gl. [15] unter der Voraussetzung aufgestellt, daß $K_{\ddot{a}q}$ (Gl. [5]) für alle Linearpolymere denselben Wert besitzt. Dies trifft jedoch tatsächlich für verschiedene polymerhomologe Reihen nicht genau zu. Trägt man diesem Umstand Rechnung, so erhält man an Stelle von Gl. [15]:

$$[\eta]_m = \frac{K_{\ddot{a}q_m}}{c_m^2}\left(\sum \frac{c_i}{\overline{m}_i}\right)\cdot\sum \frac{[\eta]_i\,\overline{m}_i\cdot c_i}{K_{\ddot{a}q_i}} \qquad [17]$$

Über die Konstante der Mischung $K_{\ddot{a}q_m}$ kann zunächst nichts ausgesagt werden. Da sich jedoch die einzelnen $K_{\ddot{a}q_i}$ nicht allzusehr voneinander unterscheiden, wird man mit einiger Berechtigung setzen dürfen:

$$K_{\ddot{a}q_m} = \frac{1}{c_m}\sum K_{\ddot{a}q_i}\cdot c_i. \qquad [18]$$

Durch Einsetzen in Gl. [17] folgt:

$$[\eta]_m = \frac{1}{c_m^2}\left(\sum K_{\ddot{a}q_i}\cdot c_i\right)\left(\sum \frac{c_i}{\overline{m}_i}\right)\left(\sum \frac{[\eta]_i\cdot m_i\cdot c_i}{K_{\ddot{a}q_i}}\right) \qquad [19]$$

Die Grundviskosität $[\eta]$ in diesen Formeln kann aus einer für den betreffenden Einzelfall gültigen Viskositätskonzentrationsformel berechnet werden. Da man andererseits auch im Besitz geeigneter Temperaturformeln ist, kann man nunmehr aus wenigen Messungen die Viskosität von Mischlösungen bei vorgegebenen Temperaturen, Mischungsverhältnissen und Gesamtkonzentrationen berechnen.

Schmelzen.

Für Schmelzen liegt ein so umfangreiches Versuchsmaterial wie für Lösungen noch nicht vor.

Für lineare Polyester hat P. J. Flory (15) folgende Beziehung gefunden:

$$\log\eta = k\sqrt{Z_g} + a. \qquad [20]$$

Diese Formel konnte von W. O. Baker, Fuller und Heiss (15a) für eine andere Art von Polyestern über einen sehr großen Molekulargewichtsbereich bestätigt und von Kauzmann und Eyring (15b) auch theoretisch unterbaut werden.

Die Konstanten besaßen bei 109° C folgende Werte:

Poly-dekamethylen-sebazat:

$$k = 0{,}1108;\quad a = -1{,}429,$$

Poly-dekamethylen-adipat:

$$k = 0{,}1144;\quad a = -1{,}435.$$

Eine einfache Umformung von Gl. [20] ergibt:

$$(\log\eta - a)^2\cdot k^{-2} = Z_g \qquad [21]$$

oder gemäß Gl. [6]:

$$\overline{m}\,(\log\eta - a)^2\cdot k^{-2} = M_g. \qquad [22]$$

Da Versuchsmaterial über Mischschmelzen nichtpolymerhomologer Substanzen noch nicht vorliegt, beschränken wir uns auf polymerhomologe Mischschmelzen und finden dann durch Vereinigung von Gl. [4] und [22]:

$$(\log\eta_m - a)^2 = \frac{1}{G_m}\,\Sigma\,(\log\eta_i - a)^2\cdot G_i. \qquad [23]$$

Vergleich mit dem vorliegenden Versuchsmaterial.

Der größte Teil des für Lösungen vorliegenden Versuchsmaterials wurde an Gemischen polymerhomologer Substanzen erhalten. Für diese gilt — wie ohne weiteres ersichtlich — Gl. [16], die mit der bereits 1937 von Philippoff (6) empirisch gefundenen Mischungsregel identisch ist. Da Philippoff (16) zum Beweis der Gültigkeit dieser Regel bereits eigene und fremde Meßergebnisse übersichtlich zusammengestellt hat, sei an dieser Stelle von einer Wiedergabe des Zahlenmaterials abgesehen und auf die genannte Arbeit (16) verwiesen, aus der hervorgeht, daß — bis auf 2 Ausnahmen — die Mischungsregel Gl. [16] das Verhalten von Mischsolen polymerhomologer Substanzen richtig wiedergibt.

Neuerdings hat A. Matthes (17) gefunden, daß sich der viskosimetrisch bestimmte DP von Mischungen verschiedener Zelluloselösungen additiv aus den DP der einzelnen Komponenten berechnen läßt. Da der DP der Grundviskosität proportional ist, bedeutet dies eine weitere Bestätigung der Philippoff'schen Mischungsregel.

Wie Kauppi und Bass (7), die Mischungen aus Äthyl- und Nitrozellulose untersuchten, und Shimoda und Kamihara (8), die Mischungsversuche zwischen Azetyl- und Nitrozellulose sowie Benzyl- und Triazetylzellulose anstellten, fanden, gilt auch für Mischungen verschiedener Kolloide die Philippoff'sche Mischungsregel Gl. [16].

Dieser scheinbare Widerspruch zu den oben gemachten Ausführungen, nach denen die komplizierteren Gl. [15] oder [19] gelten müßten, klärt sich bei näherer Betrachtung jedoch auf: Die mittleren Kettengliedgewichte der einzelnen Komponenten unterscheiden sich in den erwähnten Fällen voneinander nur so wenig, daß die Abweichungen der Gl. [15] und [19] von Gl. [16] innerhalb der durch die Meßgenauigkeit bedingten Fehlergrenze liegen.

Zur Verifizierung der Gl. [15] und [19] bedarf es daher Versuche an Mischungen von Substanzen, deren mittleres Kettengliedgewicht einen genügend großen Unterschied aufweist. Versuche in dieser Richtung sind geplant.

Mischungsversuche an Schmelzen von Polydekamethylenadipat (ω-Dekamethylen diol-adipinsäure-polyester) wurden von Flory (15) angestellt, der bereits die Viskosität der Mischungen aus den Zähigkeiten der Komponenten auf graphischem Wege ermitteln konnte. Diese so erhaltenen Werte stimmten mit den gefundenen Viskositäten innerhalb der Fehlergrenze überein. Wie nachstehende Tabelle zeigt, läßt sich das Versuchsmaterial auch sehr gut durch Gl. [23] wiedergeben. Obgleich diese rechnerische Methode der von Flory angewendeten graphischen im Prinzip gleicht, so besitzt erstere doch den Vorzug der größeren Übersichtlichkeit und Einfachheit und bedarf zu ihrer Anwendung — wenn erst einmal die Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung bekannt ist — weit weniger Meßdaten als die graphische Methode.

Besonders im Hinblick auf die geplanten Mischungsversuche mit nichtpolymerhomologen, aber relativ ähnlichen Substanzen dürfte sich Gl. [23] als geeignet erweisen, weitere Aussagen über den Charakter und die Eigenschaften der heute auch technisch wichtigen Schmelzen von organischen Hochpolymeren zu machen.

Mischungsversuche von P. J. Flory. Polydekamethylenadipat.

G_1/G_m	$\eta_{109°}$ gemessen	η berechn. nach Gl. [23]	η graph. bestimmt (Flory)
0,000	0,466 ($\pm$0,002)		
0,163	1,75 ($\pm$0,15)	1,90	1,88
0,285	4,1 ($\pm$0,3)	4,13	4,15
0,504	13,5 ($\pm$0,5)	13,0	13,2
0,664	27,5 ($\pm$1,0)	26,7	26,9
0,818	53,0 ($\pm$2,0)	50,0	50,0
1,000	97,0 ($\pm$2,0)		

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von der allgemein anerkannten Tatsache, daß die Viskosität von Hochpolymeren mit dem Molekulargewicht zusammenhängt, wird eine Mischungsregel für die Viskosität von Mischungen linearer hochpolymerer Substanzen abgeleitet, die in ihrer allgemeinen Form sowohl für Lösungen als auch für Schmelzen gilt; dadurch wird ein Zusammenhang zwischen den an Lösungen und Schmelzen beobachteten Erscheinungen aufgezeigt.

2. Unter Verwendung der Staudingerschen Viskositätsbeziehung werden Gleichungen für die Viskosität von Mischlösungen aufgestellt, die die Philippoff'sche Mischungsregel als einfachen Sonderfall enthalten.

3. Durch Hinzuziehung der von Flory für Schmelzen aufgestellten Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung wird eine Mischungsregel für Mischschmelzen linearer Hochpolymerer gebracht.

4. Die abgeleiteten Gleichungen werden mit dem vorhandenen Versuchsmaterial verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt.

* * *

Wir danken der Phrix-Gesellschaft m. b. H. Hamburg für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.

Schrifttum.

1. W. Kumichel, Kolloid-Beih. **26**, 185 (1928).
2. H. J. Rocha, Kolloid-Beih. **30**, 245 (1930).
3. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 142 (1929).
4. K. Atsuki und M. Ishiwara, J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **33**, 508 B (1930).
5. H. Fikentscher, Cellulosechemie **13**, 58 (1932).
6. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 836 (1937).
7. T. A. Kauppi und S. L. Bass, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **29**, 800 (1937).
8. J. Shimoda und S. Kamihara, Cellulose Ind. **13**, 13 (1937).
9. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1064 (1940).
10. W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 (1935); vgl. Meyer-Mark, Hochpolymere Chemie Band I (Leipzig 1940), 330.
11. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936).
12. M. L. Huggins, J. physic. Chem. **42**, 911 (1938).
13. H. Staudinger und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1940), 52.
14. A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1941).
15. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1057 (1940).
15a. W. O. Baker, Fuller und Heiss, J. Amer chem. Soc. **63**, 2145 (1941).
15b. Kauzmann und Eyring, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3113 (1940).
16. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 827 (1937).
17. A. Matthes, Kolloid-Z. **98**, 324 (1942).

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Vibrationsviskosimetrische Messungen an konzentrierten Suspensionen.

Von H. Erbring und S. Broese (Leipzig). (Eingegangen am 25. Juni 1942)

Bei rheologischen Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung[1]) wurden von uns u. a. auch vibrationsviskosimetrische Messungen durchgeführt, über die anschließend auszugsweise berichtet werden soll.

Die Vibrationsviskosimetrie besteht darin, daß ein Ostwald'sches Kapillarviskosimeter auf einem Schwingungserzeuger montiert und die Viskosität bei einwirkenden Schwingbewegungen gemessen wird. R. Auerbach[2]) untersuchte mit dieser Methode z. B. Suspensionen von Zement sowie Aufschlämmungen von SiO_2. Er fand eine Abnahme der Zähigkeit mit steigender Amplitude.

Als Schwingungserzeuger benutzten wir eine elektromagnetisch erregte Stahlmembran für 50-periodischen Wechselstrom. Als Viskosimeter diente ein Fallrohr, das am unteren Ende umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen war. Sämtliche Messungen wurden im gleichen Viskosimeterrohr durchgeführt. Es wurde die Zeit gemessen, die eine bestimmte Menge Suspension zum Ausfließen benötigte. Der Radius des Fallrohres betrug 0,3 cm, die Fallstrecke 18 cm. Der Wasserwert des ruhenden Viskosimeters betrug 10,7 Sekunden. Die Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Amplitude wurde durch eine am Magneten angebrachte Schraube, die den Membranabstand verändert, variiert. Sie wurde durch Fernrohrablesung ermittelt.

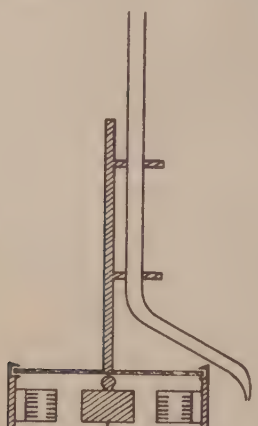


Fig. 1

[1]) Die Arbeit wird demnächst a. a. O. veröffentlicht werden.

[2]) R. Auerbach, Kolloid-Z. **82**, 24 (1938).

1. Vibrationsviskosimetrische Messungen an Bentonitsuspensionen.

Als Bentonitkonzentration wählten wir eine 10proz. Suspension, die in Ruhe ein Gel darstellt und somit in dem beschriebenen Viskosimeter nicht mehr gemessen werden könnte, falls dieses nicht in Schwingungen versetzt wird. Führt das Viskosimeter hingegen Schwingungen aus, so tritt eine thixotrope Verflüssigung des Gels ein, und der Grad der Strukturzerstörung in Abhängigkeit von der Intensität der Erschütterung läßt sich experimentell durch Viskositätsmessung verfolgen. Außer der thixotropen Verflüssigung läßt sich mit Hilfe der Vibrationsviskosimetrie auch der umgekehrte Vorgang der Verfestigung näherungsweise erfassen.

a) Zur Charakterisierung der Sol-Gel-Umwandlung verfährt man bekanntlich in der Regel so, daß man die Verflüssigung des Gels herbeiführt und anschließend die Erstarrungszeiten festlegt. Dagegen ist der Verlauf der Verfestigung bisher weniger experimentell analysiert worden. Der Grund ist darin zu suchen, daß gewöhnliche Viskositätsmessungen zur Erkennung dieses Vorganges nur schwierig durchgeführt werden können, da während der Messung die jeweiligen Gleichgewichte ständig wieder gestört werden. Mit Hilfe der Vibrationsviskosimetrie ließ sich jedoch ein solcher Vorgang qualitativ untersuchen. Wir verfuhren zu diesem Zweck so, daß wir eine 10proz. Bentonitsuspension in das Viskosimeterrohr einfüllten, verschieden lange Zeiten in dem Rohr sich verfestigen ließen und sodann vibrationsviskosimetrisch bei einer bestimmten Schwingungsamplitude die Verfestigung der Gelstruktur verfolgten. Mit zunehmender Ruhezeit des Gels sollte dann die aufgewandte Schwingungsenergie infolge fortschreitender thixotroper Verfestigung eine immer schwächere Strukturzerstörung zur Folge haben. Die Ergebnisse bestätigen diese Annahme, wie an Hand der Fig. 2 gezeigt wird. In dieser Figur sind auf der Abszisse die Wartezeiten des Gels im Viskosimeter, auf der Ordinate die thixotropen

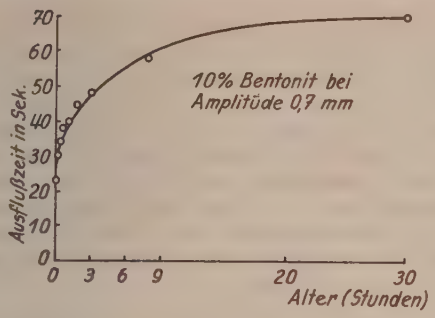


Fig. 2

Verflüssigungen des Gels bei einer Schwingungsamplitude von 0,7 mm, ausgedrückt in Ausflußzeiten aus dem Viskosimeterrohr, aufgetragen. Man erkennt, wie mit zunehmenden Wartezeiten die bei gleicher Schwingungsamplitude resultierenden Ausflußzeiten zunehmen, um schließlich bei genügend langer Verfestigungszeit des Gels einem praktisch konstanten Wert zuzustreben.

b) Vibrationsviskosimetrische Messungen an Bentonitsuspensionen verschiedener Konzentration bei verschiedener Schwingungsamplitude werden durch die Fig. 3 dargestellt. Auf der Abszisse ist die Schwingungsamplitude in mm, auf der Ordinate die Ausflußzeit in Sek. aufgetragen.

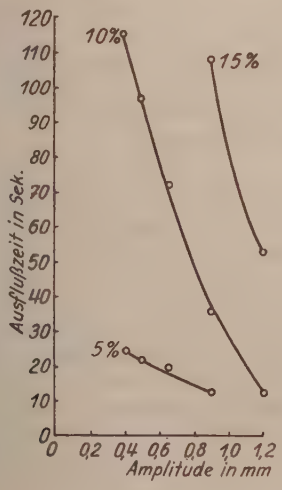


Fig. 3

Die Messungen sind durchgeführt, nachdem das Gel 15 Minuten im Viskosimeter in Ruhe verblieben war. Wir beobachten, wie mit ansteigender Schwingungsamplitude die Viskosität bei den 10- und 15proz. Suspensionen außerordentlich steil abfällt. Die thixotrope Verflüssigung bei der größten Schwingungsamplitude ist so extrem, daß der Viskositätswert z. B. der 10proz. Suspension nur noch wenig größer ist als der von Wasser. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse bringt Tabelle I.

Tabelle I. Viskosität verschiedenprozentiger Bentonitsuspensionen bei variierender Amplitude.

Amplitude mm	5 Proz. Bentonit Sek.	10 Proz. Bentonit Sek.	15 Proz. Bentonit Sek.
0,4	24,1	115,6	—
0,5	21,6	97,2	600,0
0,65	19,8	71,8	380,0
0,9	12,2	36,2	108,6
1,2	—	11,5	53,0

2. Vibrationsviskosimetrische Messungen an gemischten Bentonit-Pigment-Suspensionen.

Die Heranziehung der thixotropen Vibrationsverflüssigung konzentrierter Bentonitsuspensionen ist von praktischen Gesichtspunkten aus von Interesse, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, Bentonit als Bindemittel in der Papierveredlung zu verwenden und somit auch bentonitstabilisierte Pigmentsuspensionen streichfähig zu machen. Es seien deshalb an dieser Stelle einige weitere vibrationsviskosimetrische Messungen an Glanzweiß- und Blancfixsuspensionen in Verbindung mit Bentonit als Stabilisator mitgeteilt.

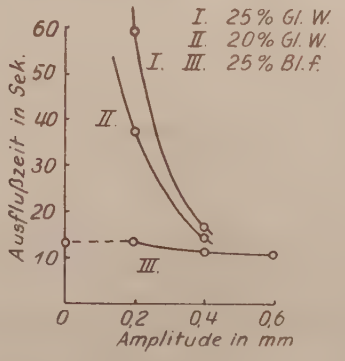


Fig. 4

Die Fig. 4 sowie Tabelle II zeigen zunächst einige Messungen an nicht stabilisierten Pigmentsuspensionen.

Tabelle II. Viskosität verschiedenprozentiger Pigmentsuspensionen bei variierender Amplitude.

Amplitude mm	25 Proz. Blancfix Sek.	20 Proz. Glanzweiß Sek.	25 Proz. Glanzweiß Sek.
0	13,4	—	—
0,2	13,4	37,6	59,0
0,4	11,6	14,3	16,8
0,6	10,9	—	—

Wir erkennen, daß die Glanzweißsuspensionen ein ausgesprochen thixotropes Verhalten aufweisen, wie auch aus Messungen im Rotationsviskosimeter hervorgeht[3]). Die Blancfixsuspension zeigt hingegen nur eine geringe Erniedrigung des Viskositätswertes mit zunehmender Schwingungsamplitude. In gemischten Suspensionen von Bentonit und Blancfix herrscht daher das Bild der reinen Bentonitsuspension vor (s. Fig. 5 und Tab. III). Weitere Konzentrationen, insbesondere

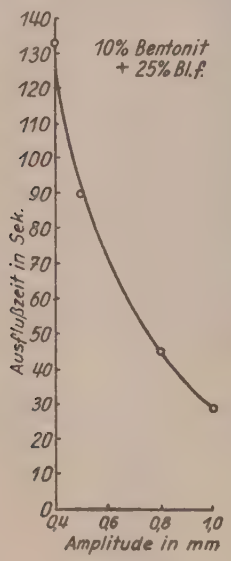


Fig. 5

Tabelle III. Viskosität von 10proz. Bentonit — 25proz. Blancfix bei variierender Amplitude.

Amplitude mm	10 Proz. Bentonit—25 Proz. Blancfix Sek.
0,4	133,0
0,5	90,3
0,8	45,6
1,0	28,6

[3]) Siehe a. a. O.

an Gemischen von Bentonit-Glanzweiß, konnten in dem vorliegenden Viskosimeter infolge seiner gewählten Dimensionierung nicht durchgeführt werden. Um derartige Meßreihen vornehmen zu können (s. u.), wurde ein Viskosimeter mit größerer Ausflußöffnung benutzt. Außerdem wurden die Messungen bei einer möglichst großen Schwingungsamplitude (1,1 mm) durchgeführt. Die 10proz. Bentonitsuspension zeigte bei dieser Amplitude in dem gewählten Meßrohr eine Ausflußzeit von 2,6 Sekunden.

Die 10proz. Bentonitsuspension wurde mit variierenden Mengen Glanzweiß und Blancfix versetzt. Die Mischungen blieben zunächst 24 Stunden stehen, worauf sie in das Viskosimeterrohr gefüllt und nach einer Verweilzeit von 15 Minuten im Viskosimeterrohr bei der oben genannten Amplitude gemessen wurden (s. Fig. 6 und Tabelle IV).

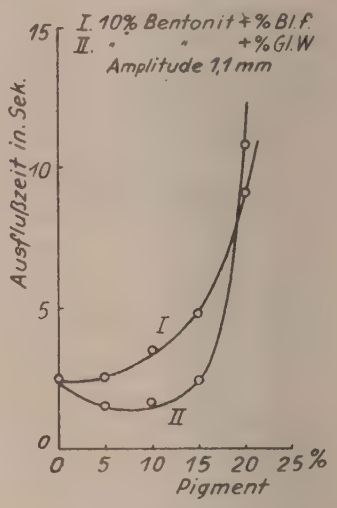


Fig. 6

Tabelle IV. Viskosität von 10proz. Bentonit mit verschiedenen Prozenten Glanzweiß und Blancfix bei Amplitude 1,1 mm.

Pigment	0% Sek.	5% Sek.	10% Sek.	15% Sek.	20% Sek.	25% Sek.
Gl. W.	2,6	1,4	1,6	2,4	10,8	35,7
Bl. f.	2,6	2,7	3,4	4,8	9,0	26,5

Wir erkennen an Hand der Fig. 6, daß mit zunehmender Blancfixkonzentration die Viskosität steigt. Bei Zufügung von Glanzweiß zur Bentonitsuspension tritt dagegen zunächst eine stär-

kere thixotrope Verflüssigung ein, als bei der Bentonitsuspension allein beobachtet wird. Wir erhalten also das Ergebnis, daß das Gemisch der beiden für sich thixotropen Systeme durch Schwingungserschütterung stärker verflüssigt wird als die Einzelkomponenten. Im weiteren Verlauf schneidet jedoch die Glanzweißkurve die des Blancfix, was bedeutet, daß die Wasserbindung in den konzentrierteren Glanzweiß—Bentonit-Gemischen stärker wird als in den Bentonit—Blancfix-Gemischen. Letztere Tatsache ist bei der verschiedenartigen Beschaffenheit beider Pigmente verständlich.

3. Vibrationsviskosimetrische Messung unter Anwendung von Ultraschall.

Wir versuchten, die thixotrope Verflüssigung der verwandten Bentonitsuspensionen durch Ultrabeschallung zu erreichen — was technisch gewisse Vorteile besitzen würde —, mußten jedoch feststellen, daß ein solcher Effekt hierbei nicht auftrat. Der Verflüssigungseffekt konnte vielmehr erst im Bereich hörbarer Frequenzen deutlich beobachtet werden[4]).

[4]) Die Versuche wurden bei der AEG. in Berlin durchgeführt. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung soll später vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Vibrationsviskosimeter mit variierbarer Schwingungsamplitude beschrieben und die Viskosität konzentrierter thixotroper Suspensionen von Bentonit, Blancfix und Glanzweiß (Satinweiß) gemessen.

2. Der thixotrope Erstarrungsvorgang einer 10proz. Bentonitsuspension wird bei gleichbleibender Schwingungsamplitude verfolgt.

3. Der thixotrope Verflüssigungsvorgang verschieden konzentrierter Bentonitsuspensionen wird bei variierender Schwingungsamplitude gemessen. In gleicher Weise werden Suspensionen von Glanzweiß sowie Blancfix untersucht.

4. Der Viskositätsverlauf bentonitstabilisierter Glanzweiß- und Blancfixsuspensionen in Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude sowie von der Konzentration an Pigment wird ermittelt. Bei Zufügung von Glanzweiß zur Bentonitsuspension tritt zunächst eine Viskositätserniedrigung ein.

5. Eine merkbare Verflüssigung der Bentonitsuspension durch Ultrabeschallung konnte nicht festgestellt werden.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Ostwald, für sein Interesse an vorliegender Arbeit, sowie für verschiedene Hinweise.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über Konzentrationsfunktionen bei der Zerschäumung partiell zerschäumbarer Lösungen, I.

Von Hans-Joachim Breitner (Leipzig). (Eingegangen am 22. Juli 1942)

1. Bei der Bedeutung, die Schäume in technischen Verfahren in steigendem Maße erlangen, erweist es sich als notwendig, genauere quantitative Erkenntnisse zu gewinnen. Nach vielen wichtigen, z. T. grundlegenden phänomenologischen Beobachtungen und halbquantitativen Messungen (1—11) ergab sich als eine der wichtigsten weiteren Aufgaben, die Abhängigkeit der Teilvorgänge der Zerschäumung von der Konzentration der Ausgangslösung eingehender als bisher und insbesondere so quantitativ als zur Zeit möglich zu untersuchen. Gleichzeitig sollten sowohl experimentelle Grundlagen zu einem rechnerischen Ansatz für die Kinetik und andere quantitative Seiten der Zerschäumungsvorgänge, als auch Daten für technisch wichtige Fragen gewonnen werden.

Eine der wichtigsten neueren Erkenntnisse auf dem Gebiete der Zerschäumung ist die Feststellung, daß es Flüssigkeiten gibt, die total, und andere, die nur partiell zerschäumbar sind. Bei einer total zerschäumbaren Flüssigkeit kann das ganze Volumen der Flüssigkeit mittels Durchleiten eines Gases bis auf den letzten Kubikzentimeter in Schaum verwandelt werden. So lassen sich gewisse Schmieröle oder Amylalkohol/Wasser-Gemische bestimmter Konzentration bis auf den letzten Kubikzentimeter überschäumen. Es findet keine Trennung in zwei Anteile (Spumat und Rückstand) von verschiedener Zusammensetzung statt. Das Gegenstück bildet z. B. eine verdünnte Eiweißlösung, bei der das Eiweiß im Schaum stark angereichert wird, so daß der Rückstand nach einiger Zeit praktisch eiweißfrei

Tabelle I. Schäumfähigkeit technischer Farbstoffe.

Nr.	Name (Firma)	Lit. (12)	Farbe	Löslichkeit	Dialysierbarkeit (13)	p_H	h_{rel} *)	Best. **)	Bemerkungen
			A. Geringe Schäumfähigkeit.						
1	Baumwollgelb GA (Agfa)		gelb	schwer	—	7	1—2		
			rot	schwer		>7	1		
			braun	schwer		<7	1		
2	Permanentrot (Agfa)		ziegelrot	unlösl.	—	7	0—1		
			ziegelrot	unlösl.		>7	1—2		
			mittelrot	unlösl.		<7	1—2		
3	Indigo MLB (I. G.)	595	blau	unlösl.	—	7	0		
			blau	unlösl.		>7	0		
			blau	unlösl.		<7	0		
4	Benzopurpurin 4 B (I. G.)	512	rot	—	nicht	7	0		viskos
			rot			>7	0		Gel
			blau			<7	0		Gel
5	Kongorot (Grübler)	511	rot	—	nicht	7	1—2		
			rot			>7	0		
			dunkelblau			<7	0		Gel
6	Sudangelb 4 GL (Agfa)		gelb	unlösl.	—	7	0—1		
			gelb	unlösl.		>7	1		
			gelb	unlösl.		<7	1		
7	Säurefuchsin (Grübler)		rot	gut	rasch	7	1—3		
			rot			>7	2		fluoresziert
			rot			<7	2		
8	Azogrenadin S (Bayer)	505?	rot	—	—	7	1—2		
			rot			>7	0		
			rot			<7	1		
9	Diamingoldgelb (Cassella)	513	orange	—	—	7	0—1		
			—			>7	1		
			br. grüngrau	flockt		<7	1		
10	Azidingelb CP (Jäger)	—	orange	—	—	7	2		viskos
			—			>7	1		
			braun	flockt		<7	1		
11	Algolgelb 3 G (Bayer)	629	gelb	unlösl.	—	7	0		
			—			>7	0		
			—			<7	0		
12	Flavopurpurin (Grübler)	620	rot	unlösl.	—	7	0		
			dunkelrot	löslich		>7	0		
			gelb	flockt		<7	0		
13	Columbiagelb (Agfa)	—	rot	löslich	—	7	1—2		
			—	flockt		>7	1		
			rot	flockt		<7	1		
14	Jod-Eosin (Grübler)	—	rot-orange	unlösl.	—	7	—1		
			rot	löslich		>7	1		
			—	flockt		<7	0		
15	Methylviolett 6 B (I. G.)	638	—MnO_4	mäßig	mäßig schnell	7	1		vgl. Nr. 45, 59, 63, 75
			—	flockt		>7	1		
			grün-gelb-rot	—		<7	—1		
16	Supranolbrillantblau G (I. G.)	—	blau	unlösl.	—	7	1	etwas	
		—	—		o	>7	1		
			farblos	flockt		<7	0		
17	Thioindonblau 2 R (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
18	Thioindigoviolett K (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
19	Micadoorange GO (Agfa)	—	—	schwer	nicht Spuren	7	1		
20	Naphthaminbraun H (Kalle)	—	—	—	—	7	2		

*) Relatives Maß des spontanen Schäumvermögens.

**) Größenordnung der Schaumbeständigkeit.

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Name (Firma)	Lit. (12)	Farbe	Löslichkeit	Dialysierbarkeit (13)	p_H	h_{rel} *)	Best. **)	Bemerkungen
21	Salizinorange GR (Kalle)	768	—	schwer	—	7	1—2		
22	Salizinrotbraun RB (Kalle)	468	—	—	—	7	1		
23	Thioindigoschwarz B (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
24	Thioindigoorange R (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0—1		
25	Thioindigoorange RN (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
26	Thioindigogelb GWN (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
27	Thioindigoscharlach R (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
28	Thioindigogelb 3 G (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
29	Thioindonscharlach B (Kalle)	596 791	—	unlösl.	—	7	0		
30	Diaminechtgelb A (Cassella)	—	—	schwer	—	7	1		
31	Kristallponceau 6 R (Cassella)	—	rot	—	—	7	1		vgl. Nr. 71 und 72
32	Diamantschwarz PV (Bayer)	510	—	—	—	7	1—2		
33	Naphthamindirektschwarz AK (Kalle)	—	—	—	—	7	1		
34	Malachitgrün (Agfa)	635	—	unlösl.	rasch	7	1		vgl. Nr. 78
35	Heliotrop 2 B (Agfa)	—	violett	—	—	7	1—2		
36	Naphthamingrün B (Kalle)	—	—	—	—	7	1		
37	Brillantgelb (Leonhardt)	513	—	—	—	7	2		vgl. Nr. 62
38	Diamantfuchsin (Bayer)	—	rot	—	—	7	2	etwas	
39	Naphthaminviolett (Kalle)	—	—	—	—	7	1—2		
40	Thionbraun R (Kalle)	—	—	—	—	7	1		
41	Naphtholgelb L (Agfa)	466	—	—	—	7	0		
42	Azorot n (Leonhardt)	—	—	—	—	7	1		
43	Azidinblau 2 B (Jäger)	—	—	—	—	7	1		
44	Metachromgrün G (Agfa)	—	—	—	—	7	0		vgl. Nr. 87 und 88
45	Anilinrot (—)	—	—	—	—	7	1—2	etwas	vgl. Nr. 15, 59, 63, 75
			B. Mittlere Schäumfähigkeit.						
46	Methyl-Eosin (—)	—	—	schwer	—	7	3	etwas	
			—	löslich		>7	1		
			orange	flockt		<7	0		
47	Nachtblau (Grübler)	—	dunkelblau	löslich	nicht	7	3—4	gut	
			braun	flockt		>7	0		
			blaugrün	flockt		<7	4		
48	Brillantkrocein ONF (Kalle)	507	rot	schwer	—	7	3—5	kl.	
			braun	flockt		>7	2		
			dunkelbraun	—		<7	2		Gel

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Name (Firma)	Lit. (12)	Farbe	Löslichkeit	Dialysierbarkeit (13)	p_H	h_{rel} *)	Best. **)	Bemerkungen
49	Brillantkroccin MOO (Cassella)	—	rot	—	—	7	2—3		
			dunkelrot	—		>7	1		
			dunkelbraun	flockt		<7	1		
50	Neucoccin (—)	—	rot	—	—	7	3—5	gut	
			dunkelrot			>7	1		
			—			<7	3		
51	Diazinblau BN (Kalle)	844?	violett	mäßig	—	7	2—4	gut	
						>7	0		
						<7	3		
52	Palatinechtbordo RN (I. G.)	511	rot	—	—	7	2—3		Cr-haltig
			—	—		>7	2		
			—	flockt		<7	3		
53	Supraminblau FB (I. G.)	—	blau	unlösl.	—	7	3—5		
						>7	1		
						<7	2—3		
54	Rosindulin 2 B (Kalle)	643	—	schwer	—	7	3—4		
55	Phosphin (—)	659	—	—	—	7	2—3		
56	Blau S (Jäger)	—	—	—	—	7	3—4		
57	Cupraminbrillantblau (Kalle)	—	—	—	—	7	2—3		
58	Acridinorange NO (Leonhardt)	657	—	—	—	7	2—3	gut	
59	Wasserblau B (Cassella)	639	—	—	mäßig	7	2—3	gut	vgl. Nr. 63, 15, 45, 75
60	Primulin (Cassella)	656	—	—	nicht	7	3—4		S-haltig
			C. Gute Schäumfähigkeit.						
61	Alizarinviridin FF (Bayer)	—	grün	—	—	7	4—5	kl.	
						>7	5		
						<7	6		
62	Chrysophenin (Grübler)	513	orange	gut	rasch	7	5—6	gut	vgl. Nr. 37; geliert
63	Alkaliblau 6 B (Cassella)	639	blau	—	nicht	7	4—5	gut	vgl. Nr. 15, 45, 59, 75
						>7	2		
						<7	1		
64	Alizarin B (I. G.)	615	dunkelrot	gelöst	fast	7	3—5	sehr	
			—	flockt	völlig?	>7	4	gut	
			violett	flockt		<7	5		
65	Geranin (Grübler)	—	kirsch	gut	—	7	4—5	gut	geliert nach Kochen
66	Safranin FFC (Bayer)	644 644	—	—	rasch	7	4—5	gut	
67	Safranin OOF (Kalle)	644	—	—	rasch	7	4—5	gut	
68	Salicinbrillantschwarz JL (Kalle)	468	dunkelrot	mäßig	—	7	5	gut	Schaum: rosa
69	Capriblau GON (Monhardt)	648	sehr dunkelblau	—	—	7	5	gut	
70	Camelia B (Agfa)	—	rot	mäßig	—	7	5	sehr gut	
71	Ponceau RR (Agfa)	506	scharlach	—	?	7	6	kl.	vgl. Nr. 31 und 72
72	Ponceau 2 R (Jäger)	506	scharlach	—	ziemlich rasch	7	5	kl.	vgl. Nr. 31 und 71
73	Rose Bengale BB (Jäger)	663	rot	—	rasch	7	5—6		
74	Echtrot A (Kalle)	506	rot	—	langsam	7	4—5		

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Name (Firma)	Lit. (12)	Farbe	Löslichkeit	Dialysierbarkeit (13)	p_H	h_{rel} *)	Best. **)	Bemerkungen
75	Methylviolett 4 R (Agfa)	638	sehr dunkel	—	rasch?	7	5	gr.	vgl. Nr. 15, 45, 59, 63
76	Indazin M (Cassella)	—	violett	—	—	7	5		
77	Echtwollgrün B (Kalle)	—	—	—	—	7	3—5	gr.	
78	Patentblau (Grübler)	636	blau	gut	rasch	7	7	gr.	vgl. Nr. 34
79	Cyanol FF (Cassella)	—	blau	gut	—	7	5		geliert
80	Resorcinbraun (Agfa)	—	—	—	—	7	5—6	gr.	
81	Säureviolett 5 BK? (Kalle)	—	— MnO_4	—	etwas?	7	5—6	gr.	
82	Salicingelb DN (Kalle)	—	—	schwer	—	7	—45		
83	Thioflavin S (Cassella)	—	hellorange	—	—	7	6	sehr gr.	
84	Sulfoncyanin GR (Bayer)	—	rotviolett	—	—	7	4—5		
85	Echtmarineblau RM (Kalle)	—	rot	groß	—	7	5—6	gr.	
86	Diazinschwarz (Kalle)	—	schwarz	—	Spuren?	7	4—5	gr.	
87	Metachromviolett 2 R (Agfa)	—	—	—	—	7	7	sehr gr.	vgl. Nr. 44 und 88 Sp: dunkelrot, dann: himbeer; R: orange
88	Metachromcyanin G (Agfa)	—	grün	—	—	7	6—7	sehr gr.	vgl. Nr. 44 und 87

zurückbleibt. Dies wäre der Typus einer partiell zerschäumbaren Lösung. Bei Farbstofflösungen kann man auch interessante Übergangsfälle feststellen, je nach der Konzentration und der Blasengröße, wie weiter unten näher gezeigt werden wird (siehe Abschnitt 14 und 15).

2. Da bei Farbstoffen die quantitative Analyse besonders einfach durchzuführen ist (Kolorimetrieren) und da sich diese Substanzen teilweise durch ein beachtliches Schäumvermögen auszeichnen, wurden sie als Modellsubstanzen verwendet. Aus 88 verschiedenen Farbstoffen wurden durch einfaches Schütteln der neutralen und teilweise auch der sauren und alkalischen wässerigen Lösungen in fabrikfrischen Reagenzgläsern diejenigen ausgewählt, die ein besonders gutes spontanes Schaumbildungsvermögen und eine lange Schaumblasenlebenszeit — im folgenden nach Hoffmann und Peter (10) stets τ genannt — besitzen. Tabelle I gibt einen Überblick über eine Anzahl solcher Farbstoffe. Ihr Schäumvermögen ist hier nur qualitativ durch relative Zahlen gekennzeichnet. Die Lösungen wurden kalt hergestellt, wiederholt geschüttelt und auch nach dem Schütteln noch längere Zeit beobachtet. Die Versuche wurden dreimal wiederholt. Da diese Farbstoffe nur in seltenen Fällen chemisch einheitliche Stoffe sind, konnte vorläufig eine Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Schäumvermögen nicht festgestellt werden. Von der kleineren Auswahl gut schäumender Farbstoffe verschiedener chemischer Klassen wurde bisher nur einer: Patentblau (Mischung methylierter Malachitgrüne; siehe Karrer, S. 636) zu ausführlicheren quantitativen Messungen herangezogen, da durch die mehrmaligen Verbesserungen der Methodik immer eine Wiederholung aller Meßreihen nötig war.

Eine Reinigung des Farbstoffes durch Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol ergab, daß er dadurch sein Schäumvermögen in starkem Maße einbüßte, was einwandfrei auf den experimentell veränderten Lösungszustand infolge veränderten Elektrolytgehalts und Veränderung des p_H durch das Reinigen zurückgeführt werden konnte (siehe Abschnitt 18). Es wurde zunächst das Handels-

produkt verwendet. Um eine gesättigte bzw. hochkonzentrierte Lösung zu erhalten, wurde eine bei 0° C gesättigte Lösung hergestellt, die nach zwei Tagen abgehebert und auf 20° C gebracht wurde.

I. Apparaturen.

3. Starrer Apparat. Die bekannten Apparaturen (1, 2, 3, 7, 10, 11) erwiesen sich als ungeeignet für die nunmehr unternommenen, möglichst quantitativen Messungen, da der Schaum in den bisher verwandten Apparaturen an der Luft platzt, wobei durch das Verdunsten schon eine Konzentrierung erfolgt.

Zunächst wurde ein Apparat gebaut, wie ihn Fig. 1 zeigt. Die Druckluft wird in einer Wulff-

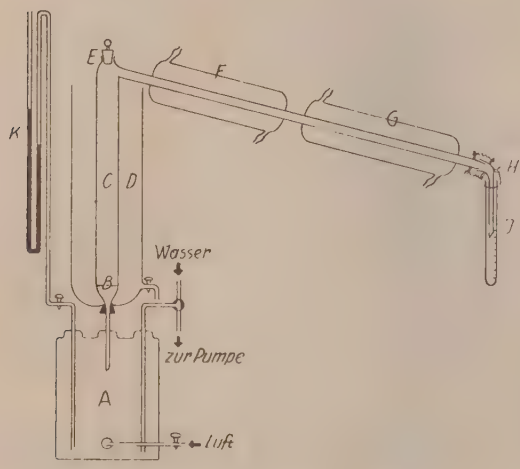


Fig. 1. $^1/_{10}$ nat. Größe (linear).

schen Flasche (A) mit Wasser bei Zimmertemperatur gesättigt, erzeugt beim Durchtritt durch die Schottfritte (3 G 3) (B) den Schaum, dieser steigt im Schäumrohr (C), wird im Schaumzerstörer (F) durch heißen Wasserdampf zum Platzen gebracht (Ausdehnung der Blasen besonders in einer Richtung und Erwärmung), das dabei entstandene Destillat wird in dem Kaltwasserkühler (G) kondensiert. Es ist also möglich, in einem an den Vorstoß (H) gehängten kalibrierten Reagenzglas (J) (Fig. 2) laufend die Menge des Spumates abzulesen. Nach Entfernung des oberen (vorsichtig gefetteten) Schliffstopfens (E) kann man Proben aus dem Schäumrohr entnehmen und den Apparat entleeren. Der Schaum kommt auf seinem ganzen Wege nur mit Glas in Berührung. Da τ bei Temperaturanstieg im allgemeinen abnimmt, wurde das Schäumrohr (C) mit einem Glaskühlmantel (für Eis) (D) umgeben.

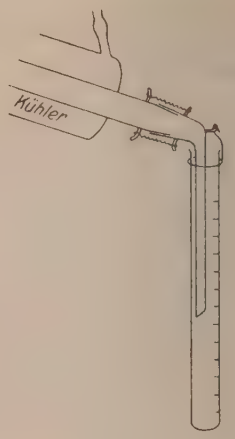


Fig. 2

Da die Lösungen verschiedener Konzentrationen verschieden stark schaumbildend sind, d. h. das dynamische Schaumgleichgewicht (über die Definition siehe (1). S. 40] verschieden hoch liegt, wurden drei Apparate verwandt, die sich nur durch die Länge des Schäumrohres unterscheiden (Fritte bis Kühleransatz: 10 cm, 20 und 30 cm).

Die Reinigung der Apparatur geschieht durch Durchdrücken von Wasser durch die Fritte und Apparatur und anschließendes Heraussaugen, gegebenenfalls von Alkohol und Äther zur Trocknung. Letztere Maßnahme ist gefährlich. Siehe Abschnitt 9.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wurde so eingestellt, daß gerade kontinuierlich Schaum aus dem Schäumrohr in das Kühlrohr überging. Das Hg-Manometer (K in Fig. 1) diente zu Messungen des Staudruckes. Als Nachteile dieser Apparatur erwiesen sich die Fritte (siehe Abschnitt 6) und die konstante Länge des Schaumweges, die ununterbrochenes Vergrößern der Luftgeschwindigkeit nötig machte, um kontinuierliches Überschäumen zu erzielen (siehe Abschnitt 12).

4. Senk- und Steigrohrapparatur. Um über das ganze Konzentrationsgebiet mit konstanter Luftgeschwindigkeit und damit mit konstanter Blasengröße arbeiten zu können, wurde ein neuer Apparat konstruiert (Fig. 3). Statt der Fritte wurde eine Lochscheibe mit 10 Löchern von je 0,3 mm Durchmesser verwendet. Diese wurde, wie Fig. 4 zeigt, mit einem Schraubkopf angebracht. In dieses Messingverschlußstück wurde das Schäumrohr mit Picein eingekittet.

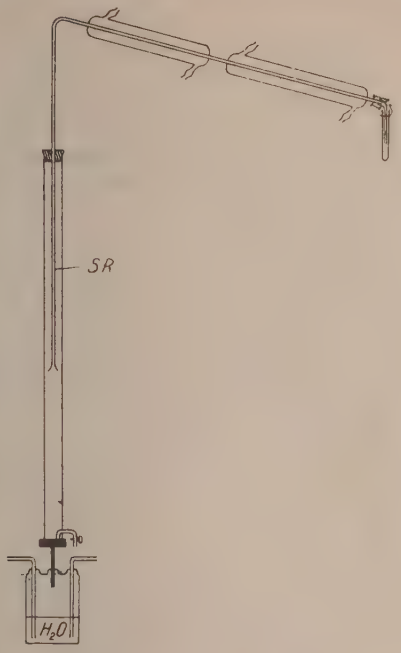


Fig. 3. $^1/_{20}$ nat. Größe.

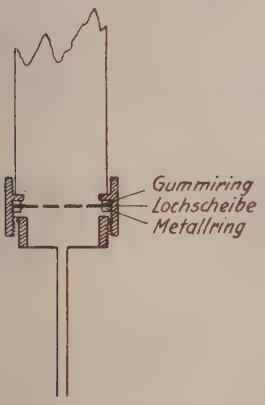


Fig. 4

Ferner wurde für verstellbare Länge des Schäumrohres gesorgt, indem durch den oberen Gummistopfen ein Senkrohr eingeführt wurde, das unten zu einem kleinen Trichter erweitert war. Der Durchmesser des Senkrohres (SR in Fig. 3) ist so klein zu wählen, daß der Schaum bei der dadurch bewirkten größeren Geschwindigkeit keine unerwünschten Veränderungen erleidet (Platzen). Das Rohr läßt sich leicht bewegen, wenn es mit Glyzerin geschmiert ist.

Die Größenverhältnisse sind aus den maßstabgerechten Figuren ersichtlich.

Für konzentrierte Lösungen, bei denen das dynamische Schaumgleichgewicht noch höher liegt, wurde, um auch sie erfassen zu können, ein dickes Steigrohr genommen (Fig. 5), das in das gleiche Schäumrohr wie in Fig. 3 eingeführt werden kann. Es konnte also noch mit Schaumsäulen von 2 m Länge gearbeitet werden. Die meisten Messungen wurden mit der in Fig. 3 gezeigten Apparatur durchgeführt.

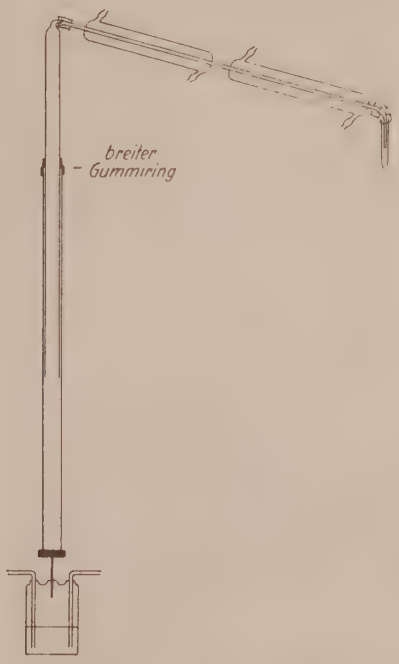


Fig. 5. $^1/_{20}$ nat. Größe.

5. Berieselungsapparatur. Da gefunden wurde, daß der Berührungszeit zwischen Blase und Lösung eine wesentliche Bedeutung zukommt (siehe Abschnitt 14), wurde schließlich noch eine weitere apparative Verbesserung eingeführt. Mit Hilfe eines Glasrohrkreuzes mit acht kleinen Löchern an der Unterseite wurde der Schaum unterhalb des Senkrohrtrichters berieselt (Fig. 6). Da auf Eiskühlung verzichtet werden mußte, da kein Kühlmantel von den erforderlichen großen Dimensionen zu beschaffen war, bestand die Möglichkeit, oberhalb der Lochplatte am unteren Ende des Schäumrohres einen Hahn anzubringen, durch den während des Schäumens Proben der Lösung entnommen werden konnten. Durch den kleinen Scheidetrichter (Sch) wird die Lösung zum Berieseln des Schaumes nachgefüllt. Der bewegliche Teil dieser Appa-

Fig. 6. $^1/_{20}$ nat. Größe.

ratur hängt an einem Drahtseil frei in der Luft (wie bei Fig. 3 und 5).

Eine schematische Skizze der schließlich verwendeten Apparatur mit den Nebenapparaten gibt Fig. 16 (siehe Abschnitt 13).

II. Orientierende Messungen und Überlegungen.

Um Unterlagen für die Konstruktion eines Apparates und für die Methodik zu gewinnen, mußte eine Reihe von orientierenden Messungen und Überlegungen durchgeführt werden.

Zunächst einige Abkürzungen und Definitionen:

Sp = Spumat = übergeschäumter Anteil der Lösung;
$Lg\,\alpha$ = zu zerschäumende Ausgangslösung;
$Lg\,\omega$ = Rückstandslösung nach der Zerschäumung;
bei kleinen Spumatmengen kann $Lg\,\alpha = Lg\,\omega$ gesetzt werden;

KE_α = Konzentrierungseffekt $\alpha = \frac{c_{Sp} \cdot 100}{c_{Lg\,\alpha}}$;

KE_ω = Konzentrierungseffekt $\omega = \frac{c_{Sp} \cdot 100}{c_{Lg\,\omega}}$;

Konzentrierungseffekt > 100 bedeutet Konzentrierung im Spumat, positiver Effekt;
Konzentrierungseffekt < 100 bedeutet Verdünnung im Spumat, negativer Effekt;
τ = Schaumblasenlebenszeit;
ϱ = Blasendurchmesser;
p_{Hg} = Staudruck der Luft vor der Fritte;
Δp = Druckdifferenz am Strömungsmesser;
v_L = Luftströmungsgeschwindigkeit;
SF = Schaumfeuchtigkeit;
RE = Raumerfüllung;
K = Kontinuitätsgrad;
h_{dyn} = Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes, Länge der Schaumsäule im Gleichgewicht;
h_{zapf} = Höhe des Senkrohr(zapf)trichters, Länge des Schaumweges im Schäumrohr während der Zerschäumung;
R = Versuchs- und Meßreihe.

6. Fritten und Lochplatten. Bei Verwendung der 3 G 3-Fritte zeigten sich im einzelnen folgende Nachteile: es entstanden sehr kleine Blasen [Durchmesser (ϱ) $\leq$ 1 mm], die durch die große Menge der mitgerissenen „Zwickellösung" einen sehr „nassen Schaum" erzeugten. Unter der Zwickellösung versteht man die im wesentlichen durch Kapillarkräfte und Raumerfüllung in den Blasenecken und Zwischenräumen angesammelte „Mutterlösung". Durch dieses Mitreißen von Ausgangslösung konnte also unter Umständen ein vorhandener, stark positiver Konzentrierungseffekt stark geschwächt werden. Beistehende schematischen Fig. 7a—d zeigen den

a) Kleine Blasen unmittelbar über der Lösung

b) die Blasen von a) nach Abfließen der Zwickellösung

c) größere Blasen

d) sehr große Blasen

Fig. 7

Einfluß der Blasengröße auf die Menge der mitgerissenen Zwickellösung. Je größer die Blasen sind, um so mehr Mutterlösung fließt ab. Den geringsten Flüssigkeitsgehalt zeigt ein zu großen Waben deformierter Schaum. Ferner waren die bei Verwendung der Fritte entstandenen Blasen untereinander sehr verschieden groß. Schließlich schwankte noch die Zahl der luftdurchlässigen Öffnungen je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Fritte. Als Forderungen für eine definierte, reproduzierbare Messung mußten gelten: untereinander gleichgroße Blasen, möglichst großer Blasendurchmesser (ϱ), der konstant gehalten werden muß, und konstante Anzahl Poren, damit die Luftströmungsgeschwindigkeit und damit auch der Blasendurchmesser nicht noch besonders verändert werden (siehe Abschnitt 10). Diese Forderungen wurden durch Verwendung von Lochplatten statt Fritten erfüllt.

Wie großen Einfluß die Feuchtigkeit auf die Wirksamkeit der Fritte hat, zeigen folgende Versuche.

Kurz erwähnt werden soll hier noch, daß eine bei der Eiweißzerschäumung als merkwürdig gefundene Beobachtung aufgeklärt werden konnte. Damals wurde nicht die Strömungsgeschwindigkeit (v_L) der Luft gemessen, sondern der Überdruck vor der Fritte (p_{Hg}). Man hatte gefunden, daß — bei gleicher Ausgangskonzentration — die Abnahme des Eiweißgehaltes des Rückstandes auf die gleiche Konzentration bei nasser Fritte dreimal so lange dauert wie bei trockener. Da bei der feuchten Fritte die kleinsten Poren durch Wasser verstopft sind, wird also bei gleicher Luftströmungsgeschwindigkeit ein größerer Staudruck vor der Fritte (p_{Hg}) entstehen als bei trockener Fritte. Tabelle II zeigt Vergleiche zwischen dem Luftströmungsdruck

Tabelle II.

Nr.	Vorbehandlung der Fritte	Δp mm H_2O	p_{Hg} mm	Bemerkungen
1	Azeton	172,0	85,5	frisch getrocknet
2		172,0	86,5	Fritte wird etwas feucht
3	Azeton	122	85	nach längerem Schäumen
4		121	87	Fritte wird noch feuchter
5	durchfeuchtet	120,5	91	Lufthahn wie bei 3 und 4 gestellt
6		59,5	76,5	neue Lufthahnstellung
7	neu feucht	56	93	Lufthahn wie bei 6
8		29	74,5	neue Lufthahnstellung
9	neu feucht	37	86,0	vgl. 1!
10		37	81,0	Austrocknung nach 1 Stunde
11	Azeton	187,5	93	vgl. 7!
12		173	92	Änderung der Luftgeschwindigkeit ist fast
13		168,5	92	ohne Einfluß auf p_{Hg}
14	feucht	23	73,5	bei 1—17: Füllung 100 ccm;
15		11	64	die untere Grenze des Staudruckes
16		8	63	
17		5	62	
18	feucht	21	60	50 ccm Füllung; geringerer Staudruck

(Δp) und dem Staudruck bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden der Fritte. Die mit Azeton getrocknete Fritte wird während der Zerschäumung etwas feucht, was aus dem p_{Hg}-Anstieg bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit zu entnehmen ist. Stellt man an einem besonderen Grobhahne die Luftzufuhr ab, wird die Fritte durch die durchsickernde Flüssigkeit befeuchtet. Dabei steigt bei ungefährem Konstantbleiben der Strömungsgeschwindigkeit der Staudruck stark an. Nach einstündigem Schäumen fällt der Staudruck jedoch schon wieder beträchtlich, d. h. die Fritte wird ausgetrocknet. Bei einer Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von 5 auf 187,5 mm Wassersäule (Δp) schwankt der Staudruck zwischen 60 und 93 mm Quecksilbersäule. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ändert sich p_{Hg} sehr stark, bei großem Δp dagegen sehr wenig. Im extremsten Falle kann bei gleichem Staudruck (p_{Hg}) ein fast fünfmal größeres Luftvolumen die trockene Fritte passieren als die feuchte (auf die gleichen Zeiten bezogen). Die erwähnte Austrocknung der feuchten Fritte bewirkt eine Änderung der Blasengröße. Die größten Öffnungen der

Fritte werden infolge der Austrocknung durch die Luft vergrößert, die kleinen bleiben dabei geschlossen. Es wird also der Blasendurchmesser (ϱ) im Mittel bei feuchter Fritte größer sein als bei trockner Fritte. Das heißt aber, es wird auch einen trockeneren Schaum oder ein konzentrierteres Spumat geben. Auf gleiche Luftmengen bezogen, hätte die feuchte Fritte einen stärkeren Konzentrierungseffekt geben müssen als die trockene. Da aber bei den erwähnten Messungen an Eiweißlösungen auf gleichen Staudruck (p_{Hg}) bezogen worden war, hatte in der gleichen Zeit eine vielmal so große Luftmenge die Lösung passiert. Bei dem kleineren Blasendurchmesser wurde mehr Zwickellösung festgehalten als bei größerem. Durch die größere Luftgeschwindigkeit bei gleichem Staudruck bei der trockenen Fritte stiegen die Blasen auch schneller im Schäumrohr, haben also eine kürzere Ablaufzeit für die Mutterlösung, die mitgerissen war. So konnte zwar bei Verwendung einer trockenen Fritte in der gleichen Zeit mehr Eiweiß übergeschäumt werden als mit einer feuchten Fritte, dafür aber bei einer kleineren Konzentrierung, bezogen auf die Ausgangslösung.

Hieraus wurde gelernt, daß es für vergleichende Messungen nicht auf den Staudruck ankommt, sondern auf die Luftströmungsgeschwindigkeit.

7. Luftströmungsgeschwindigkeitsmessungen. Die Geschwindigkeit der Luft wurde nach dem Prinzip der hydrodynamischen Strömungsmesser (Fig. 8) bestimmt. Es hatte sich als praktisch erwiesen, den Trichter anzubringen, damit im Falle eines Herausdrückens der Meßflüssigkeit diese nachgefüllt werden kann, ohne daß die Schlauchverbindungen gelöst werden müssen. Das Rohr mit der (auswechselbaren) Kapillare ist zur Raumersparnis gebogen. Es wird die Differenz der Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen gemessen (Δp). Es erwies sich als praktisch, geeignete wässerige Farbstofflösungen zu verwenden. Zum Eichen des Strömungsmessers wurde die Luft in der pneumatischen Wanne aufgefangen (vgl. Tabelle III und Fig. 9). Bemerkenswert ist das Abbiegen von der Geraden bei größerer Geschwindigkeit, was auf reversible Undichtheit der Gummianschlüsse zurückzuführen ist. Da sich die Kapillare nur für ein bestimmtes mittleres Geschwindigkeitsgebiet als brauchbar erwies, wurde bald für sehr große Luftgeschwindigkeiten die Zeit gemessen, die eine Blase gebraucht, um vom unteren Ende des Senkrohres an das obere zu gelangen. Nach Messung des Volumens des Rohres konnten die aus den Steigzeiten gewonnenen v_L-Werte mit den aus der Druckdifferenz (Δp) errechneten verglichen werden. Bei mittleren Geschwindigkeiten wurde gute Übereinstimmung gefunden, bei höheren steigt die Steigzeiten-Kurve jedoch völlig linear an. Die Steigzeitmessungen sind zuverlässiger, da die Fehler wegfallen, die z. B. durch Undichtheit eines Stopfens entstehen könnten.

Fig. 8

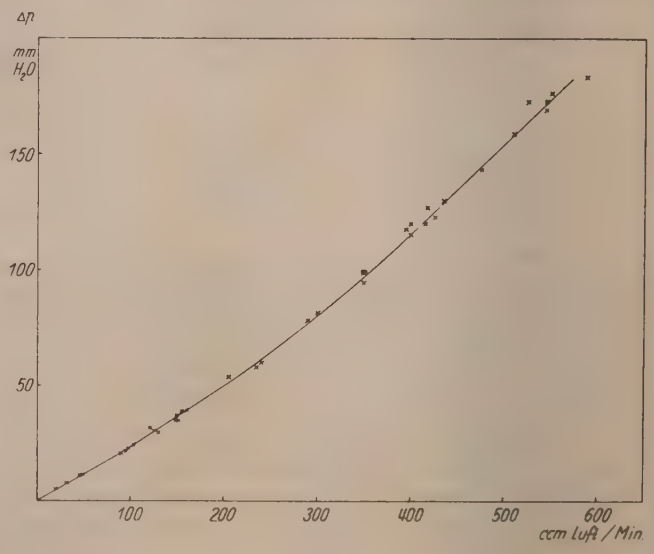


Fig. 9

Tabelle III.

Δp mm H_2O	ccm Luft / Minute	Δp mm H_2O	ccm Luft / Minute
172	525	24	107
187,5	583	23	98
173	545	11	42
168,5	545	8	30
104	350	5	19
120	390	4,5	19
122	430	94	350
119,5	415	78	290
118,5	395	82	300
115	400	130	435
120,5	400	128	415
59,5	240	178	550
58	235	143	450
54,5	205	142	470
29	130	150	468
30,5	125	159	510
32	120	21	95
37,5	155	20,5	90
39	160	23	98
39	155	11	48
172	520	8	32
35	148	20,5	90
35	152		

Tabelle IV.

°C	h_{dyn} in mm	°C	h_{dyn} in mm
98	2	30	32—35
80	7	20	45—70
70	10	19	41—?
65	12	14,5	45—50—55
59	16	10	50—60
55	19	8	54—70
48	23—25	2,5	65—90
40	28—30	0,5	70—?

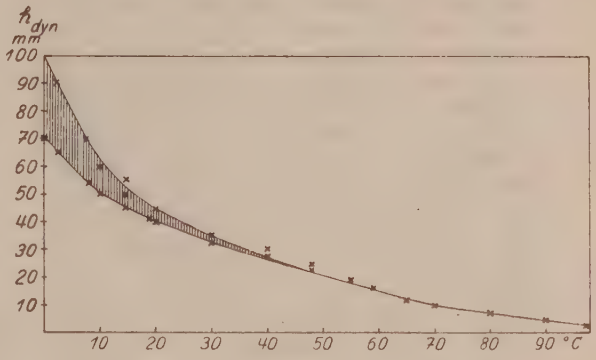


Fig. 10

8. Blasenlebensdauer als Funktion der Temperatur. Das allgemeine Ziel einer quantitativen Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse bei der Zerschäumung ist eine möglichst saubere Trennung zwischen der Flüssigkeit, welche die Blasenwände bildet, von dem anderen Teil der Flüssigkeit, der im Rückstand, aber auch in der Zwickellösung vorliegt. Um dieses Ziel in möglichst guter Annäherung zu erreichen, empfiehlt es sich, zunächst einmal eine mittlere Blasengröße zu verwenden. Bei kleinen Blasen ist, wie schon in Abschnitt 6 und Fig. 7a—d gezeigt, die Menge der Zwickellösung besonders groß. Bei sehr großen Blasen ist andererseits die kurze Lebensdauer der Schaumblasen unzweckmäßig. Als mittlere Blasengröße wurde für die eigentlichen Meßreihen (Abschnitt 15) stets ein Blasendurchmesser von 3,5 mm gewählt. Um trotz relativ großen Blasendurchmessers die Stabilität der Blasen zu erhöhen, wurde das Hilfsmittel der Abkühlung benutzt. Nach den Messungen von Hoffmann und Peter wird die Lebensdauer bei den von ihnen untersuchten Schäumen im Bereich von 16 bis 50° C auf $^1/_3$ herabgesetzt. Eigene Messungen an 3proz. Patentblaulösungen ergaben in dem Temperaturintervall von 100 bis 0° C die in Tabelle IV und Fig. 10 wiedergegebenen Resultate. Es wurden nicht die τ-Werte bestimmt, sondern die Höhen der Schaumsäulen nach Erreichen des dynamischen Schaumgleichgewichtes aufgezeichnet. Man erkennt, wie besonders bei niedrigeren Temperaturen die Höhen der Schaumsäulen und entsprechend auch die Blasenlebensdauer wesentlich zunimmt mit Abnahme der Temperatur. In der Nähe von 0° C werden die Messungen ungenau, bzw. streuen stärker als bei höheren Temperaturen.

Es ergab sich also die Zweckmäßigkeit einer Eiskühlung des Schaumrohres. Bei den starren Apparaturen (vgl. Fig. 1) waren diese Kühler leicht zu beschaffen; bei den anderen Apparaten war es bisher wegen der Länge und Weite des erforderlichen Kühlrohres bisher noch nicht möglich, diese Forderung zu erfüllen.

9. Schaumzerstörungsmöglichkeiten. Für die geplanten quantitativen Messungen war die Zerstörung des Schaumes durch Trocknen in einem offenen Gefäß wegen der damit verbundenen Konzentrierung durch Verdunsten des Lösungsmittels nicht erlaubt. Es standen jedoch verschiedene andere Möglichkeiten zur Verfügung: Wärme, Veränderung der Oberflächenspannung, einseitige Deformation und Expansion durch Unterdruck. Die letztere Methode schied wegen zu großer apparativer Schwierigkeiten hier aus, ebenso das Einbauen eines Rührers, der den Schaum durch Deformieren „zerschlägt". Gleichfalls wurde die Deformation z. B. durch Drücken

des Schaumes durch Kapillaren bisher nicht zur Schaumzerstörung benutzt. Einleiten des Schaumes in Äther hatte guten Erfolg; bei trockenen Schäumen (aus verdünnten Lösungen) genügte sogar Ätherdampf. Da aber hierbei beträchtliche Mengen Äthers verdampft werden, wurde wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr auf diese Möglichkeit verzichtet. Dagegen wurde bei reichlicher Fettung des Vorstoß-Schliffes gefunden, daß trockene Blasen ohne Ausnahme beim Passieren dieser gefetteten Stelle von selbst platzen. Bei Schäumen konzentrierterer Lösungen versagte diese einfache Methode jedoch leider. Am sichersten erschien es, den Schaum durch plötzliche Temperaturerhöhung zu zerstören. Dabei erfolgte gleichzeitig eine Dehnung der Blasen besonders in der Strömungsrichtung. Bei gelegentlicher zu starker Erwärmung trocknete das im Schaum enthaltene Lösungsmittel ganz weg, wurde jedoch gleich anschließend wieder kondensiert. Nach Abstellen der Dampfleitung konnte der Farbstoff wieder völlig weggespült werden. Falls man auf den Kaltwasserkühler verzichtet, kann man mit dieser Art der Schaumzerstörung nicht nur analytisch, sondern auch sehr gut präparativ arbeiten, vorausgesetzt, daß der schäumende Anteil bei 90° C noch keine chemische oder kolloidchemische Veränderung erleidet.

10. Blasendurchmesser als Funktion der Konzentration und der Luftströmungsgeschwindigkeit. Da erkannt worden war, daß die Blasengröße konstant gehalten werden muß, um gleiche Mengen Zwickelflüssigkeit zu erhalten, mußte der Blasendurchmesser (ϱ) in Abhängigkeit von der Konzentration und von der Luftströmungsgeschwindigkeit untersucht werden. Es war festzustellen, ob zum Konstanthalten des Blasendurchmessers die Luftströmungsgeschwindigkeit variiert werden muß, und wie genau die Einstellung der Luftgeschwindigkeit zu erfolgen hat; ferner, ob sich der Blasendurchmesser bei diesem System sprunghaft ändert, wie es bei Eiweißlösungen beobachtet worden war [(1) S. 43].

In Reagenzglasversuchen wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen zum Schäumen gebracht. Die Luft wurde durch eine Kapillare von geeignetem Durchmesser eingeleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde bei allen diesen zusammengehörenden Versuchsreihen konstant gehalten. Die Blasen erwiesen sich untereinander als völlig gleich groß, wenigstens im unteren Teile der Schaumsäule. Das Aufgehen kleiner Blasen in größeren (Platzen unterhalb des dynamischen Schaumgleichgewichtes), wie es bei Verwendung des Handelsfarbstoffes im oberen Teile der Säule gefunden wird, beruht auf einer sehr starken Streuung der τ-Werte unterhalb eines Maximalwertes. Es wird in Abschnitt 18 gezeigt werden, daß bei dem vorher gereinigten Farbstoff diese große Variation von τ und das entsprechende vorzeitige Platzen nicht beobachtet wird. Der Durchmesser der Blasen wurde mit Hilfe von Papierschablonen gemessen; er betrug in den Reagenzglasversuchen 2,0 mm. Die gleiche Beziehung (Blasengröße zu der Konzentration) wurde auch in den Meßreihen mit untersucht, die in der großen Apparatur ausgeführt wurden.

In beiden Fällen wurde gefunden, daß bei diesem System die Blasengröße (bei konstanter Luftströmungsgeschwindigkeit) innerhalb der Meßgenauigkeit nicht durch die starke Variation der Konzentration beeinflußt wird. Siehe Tabelle V und Fig. 11. Reines Wasser schäumt zwar nicht, dennoch konnte auch hier der Blasendurchmesser bestimmt werden, denn gelegentlich bleibt eine einzelne Blase an der unteren Seite des Wassermeniskus längere Zeit hängen.

Tabelle V.
const.: T, v_L, Luftdurchtrittsöffnung.

c_{Lg}	ϱ in mm	c_{Lg}	ϱ in mm
0	~2,0	0,10	2,0
0,003	2,0	0,30	2,0
0,010	2,0	1,10	2,0
0,015	2,0	3,0	2,0
0,020	2,0	gesättigt	2,0
0,030	2,0		

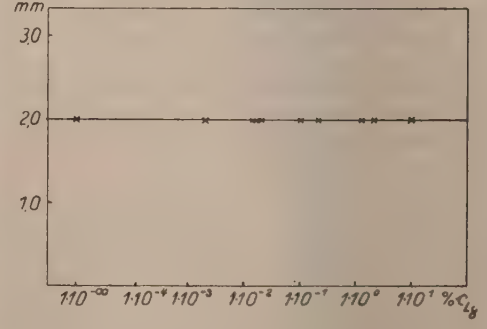


Fig. 11

Die Messungen zur Untersuchung der Abhängigkeit der Blasengröße von der Strömungsgeschwindigkeit wurden ebenfalls in Reagenzglasversuchen vorgenommen. Mit den erwähnten Schablonen wurde der Blasendurchmesser gemes-

sen, der bei Verwendung einer verdünnten (0,1-proz.) Lösung des Farbstoffes durch verschiedene Luftgeschwindigkeiten eingestellt wird. Tabelle VI und Fig. 12 zeigen die Ergebnisse. Für die Luftgeschwindigkeit ist der an den Schenkeln des Strömungsmessers abgelesene Druckunterschied in mm Wassersäule (Δp) angegeben.

Tabelle VI.

Δp mm H_2O	ϱ aus mehreren Messungen gemittelt
1,5	2,8
11,0	3,0
16,0	3,5
23,0	4,1
36,0	5,0
51,0	6,1

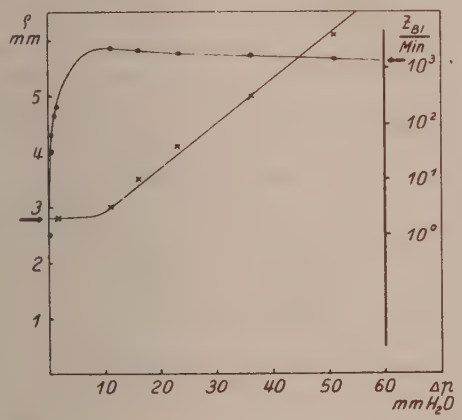


Fig. 12

Bei sehr kleinen Luftgeschwindigkeiten bleibt die Blasengröße fast konstant. Von einem Punkte ab steigt der Blasendurchmesser (ϱ) jedoch stark mit der Luftgeschwindigkeit.

Das fast waagerechte lineare Stück der Kurve (Fig. 12) konnte noch auf eine andere Weise untersucht werden. Wenn die Blasengröße bei diesen kleinen Geschwindigkeiten ungefähr konstant bleibt, kann sich nur die Zahl der in der Zeiteinheit entstehenden Blasen (Z_{Bl}/Min.) bei kleinem Ansteigen der p-Werte vergrößern. Es wurden also die Zeiten gemessen, in denen 20 Blasen bei den verschiedenen Geschwindigkeiten der Luftströmung entstehen. Es wurde tatsächlich gefunden, daß bei sehr kleinen v_L-Werten die Blasengröße praktisch konstant bleibt und nur durch die Größe der Kapillare bestimmt wird, daß also die Blasenzahl pro Minute proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit ansteigt. Siehe Fig. 13 und Tabelle VII.

Tabelle VII.

Δp	sec gemittelt	Z_{Bl}/min
0,3	23,8	50
0,5	14,5	82
0,8	7,7	156
0,9	6,8	178
1,3	5,0	240
1,5	4,0	300

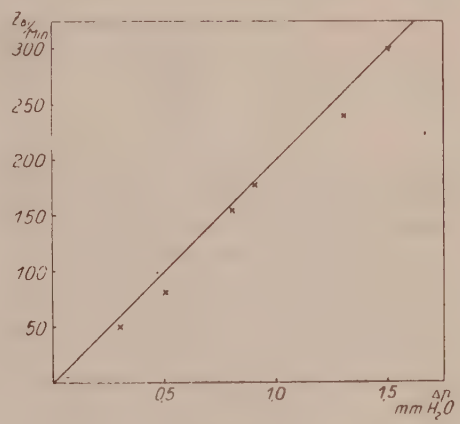


Fig. 13

Fig. 12 könnte folgendermaßen erklärt werden: die Blasengröße wird grundsätzlich von der Oberflächenspannung bestimmt. Damit aber die Oberflächenspannung ungestört zur Wirkung kommen kann, muß eine endliche minimale Zeit zur Blasenbildung bzw. zur Ablösung der Blasen zur Verfügung gestellt werden. Bei sehr kleinen Luftströmungsgeschwindigkeiten und entsprechend langsamer Blasenbildung steht diese minimale Blasenbildungszeit stets zur Verfügung. Bis zu dem Strömungsdrucke $\Delta p = 10$ mm wird also der Vorgang nur durch die Oberflächenspannung bestimmt; desgleichen steigt in diesem Gebiet Z_{Bl}/min mit Δp proportional an (siehe die obere Kurve in Fig. 12).

Bei größeren Luftströmungsgeschwindigkeiten wird die Zeit zur Ausbildung normaler, d. h., nur durch die Oberflächenspannung bestimmter Blasen unterschritten. Proportional der Zunahme von Δp vergrößern sich hier die Blasen über das von der Oberflächenspannung geforderte Maß hinaus. Gleichzeitig fällt auch der Wert von Z_{Bl}/min, wie Fig. 12 im zweiten Ast der oberen Kurve zeigt. Das heißt, die größeren Blasen benötigen längere Entstehungs- und Abreißzeiten als die kleineren. Siehe hierzu auch Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Nr.	Δp gemessen	ccm Luft / min (aus Fig. 9)	gemessen cm	aus Fig. 12 interpoliert cm	Volumen einer Blase berechnet ccm	Z_{Bl} / min
1	0,3	—	0,28	—	0,0115	50
2	0,5	—	0,28	—	0,0115	82
3	0,8	—	0,28	—	0,0115	156
4	0,9	—	0,28	—	0,0115	178
5	1,3	—	0,28	—	0,0115	210
6	1,5	—	0,28	—	0,0115	300
7	11	48	0,30	0,30	0,0142	3380
8	16	68	0,35	0,34	0,0206	3301
9	23	98	0,41	0,40	0,0336	2917
10	36	152	0,50	0,50	0,0656	2317
11	51	210	0,61	0,62	0,1251	1679

Zum Verständnis der Tabelle sei noch folgendes bemerkt: bei Nr. 1—6 wurden die Z_{Bl}/min-Werte gemessen, bei Nr. 7—11 wurden sie durch Dividieren der aus Fig. 9 gewonnenen Luft/Zeit-Werte durch das Volumen einer Blase berechnet.

Für die folgenden Hauptmeßreihen wurde gelernt, daß man bei Verwendung der 10-Lochplatte bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit, die $\Delta p = 300$ mm H_2O entspricht, zur Konstanthaltung der Blasengröße nicht mehr als um $\pm$ 2 mm bei der Δp-Einstellung schwanken darf.

11. Konzentrationsgefälle im Schäumrohr. Da anfangs nur kontinuierlich geschäumt wurde, d. h. alle Luft als Schaum in das Steigrohr übertrat, war folgende Untersuchung notwendig. Durch das Platzen der Blasen in der Zone des dynamischen Schaumgleichgewichtes und das darauf folgende Abfließen eines Teiles des Lösungsmittels erfolgt in dem obersten Gebiet der Schaumsäule (A in Fig. 14) eine Konzentrierung, wie schon bei qualitativen Versuchen aus der sehr starken Farbvertiefung der obersten Zone ersehen werden konnte. Beistehende Fig. 14 veranschaulicht als schematische Zeichnung in A diese Zone. Es folgt im Schäumrohr darunter die Zone B, in der die Konzentration des Schaumes in sich unverändert ist; die Zone C kann als Rücklaufzone bezeichnet werden, da hier die mitgenommene Lösung abfließt. Zone C ist wegen der dickeren Lamellen ebenfalls intensiver gefärbt als Zone B, obschon, wie später gezeigt wird, das hieraus zu gewinnende Spumat verdünnter ist. Die stärkere Färbung ist also nur ein Schichtdicken-Effekt. Der Trichter des Steigrohres muß daher so tief in den Schaum tauchen, daß er unterhalb der Zone des dynamischen Schaumgleichgewichtes (A), also in Zone B, liegt (Fig. 15c). Die Breite der Zone A wuchs mit der Versuchsdauer. Andererseits ist bei zu großer Eintauchtiefe des Trichters zu befürchten, daß er in der Rücklaufzone C einen noch zu feuchten Schaum erfaßt. Da die Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes (h_{dyn} = Abstand zwischen der Oberfläche der Lösung und der Oberfläche der Schaumsäule) während der Zerschäumung kontinuierlich fällt, war die Kenntnis des Konzentrationsgefälles im Schäumrohr besonders wichtig. Tab. IX stellt eine für diese Untersuchungen typische Meßreihe dar. Es soll

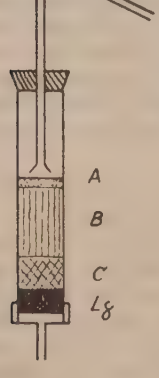


Fig. 14

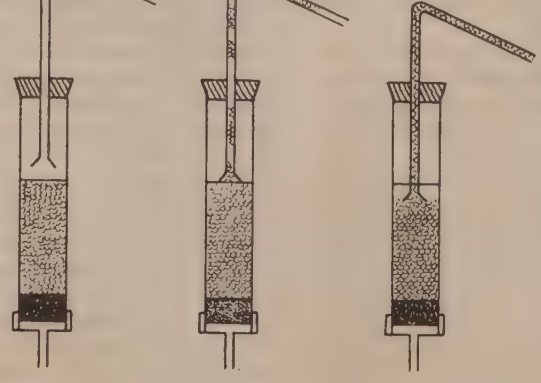


Fig. 15

a) $h_{zapf} > h_{dyn}$ b) $h_{zapf} = h_{dyn}$ c) $h_{zapf} < h_{dyn}$

Tabelle IX.

Nr.		Zeit	ccm	h_{dyn} (cm)	c in Proz.	KE_a	KE_ω
1	Lg	19^{55}	150	80,0	2,99		
2	Sp 1	20^{05}	4,0	80,0	—		
3	Sp 2	20^{08}	6,0	80,0	3,18	107,0	109,6
4.	Sp 3	20^{12}	7,15		3,22		
5	Lg	20^{12}	132,85	93,0	(2,92)		
6	Sp 4	20^{26}	7,17	93,0	—		
7	Sp 5	20^{29}	5,96		3,13	107,2	109,4
8	Lg	20^{29}	119,72	62,0	(2,86)		
9	Sp 6	20^{32}	6,65	62,0	3,04		
10	Sp 7	20^{35}	5,35	62,0	3,07	107,3	109,3
11	Sp 8	20^{40}	6,50		3,09		
12	Lg	20^{40}	101,22	42,0	(2,81)		
13	Sp 9	$20^{42,5}$	6,25	42,0	2,96		
14	Sp 10	$20^{45,5}$	6,40	42,0	3,01	107,1	109,0
15	Sp 11	$20^{48,5}$	5,55		3,04		
16	Lg	$20^{48,5}$	83,02		2,76		

an dieser Stelle nur auf das Ergebnis hingewiesen werden. Die letzten Spalten geben die Konzentrierungseffekte (KE) wieder, sowohl auf die Ausgangs- (KE_a) als auch auf die Endlösung (KE_ω) bezogen. Man sieht, daß in diesem Falle (3proz. Lösung) die Zone der konstanten Konzentration sehr groß ist. Andere Messungen bei kürzerer Schaumsäule zeigten jedoch schon bei geringer Änderung der Abzapfhöhe sehr unterschiedliche Werte. Ein II. Teil, der die „Hauptmessungen" enthält, folgt.

Zusammenfassung des I. Teiles.

1. Zwecks quantitativer Untersuchung der Zerschäumungsvorgänge wurden mehrere Apparate konstruiert, deren Aufgabe die quantitative Erfassung insbesondere folgender Variabeln war: Erzeugung definierter, möglichst gleichgroßer Blasen mit möglichst großem Blasendurchmesser, Möglichkeit zum Einstellen während der Zerschäumung variierender Abzapfhöhen in der Schaumsäule, Schutz gegen Verdunsten durch Platzen der Blasen an der Luft, Möglichkeit zum regelbaren Verwandeln des Schaumes in Spumat usw.

2. Mit diesen neuen Apparaturen wurde an einem Farbstoff (Patentblau) insbesondere der Einfluß der Konzentration der Ausgangslösung (c_{Lg}) und des Kontinuitätsgrades (K) auf die Zusammensetzung des Schaumes (c_{Sp}), auf die Blasengröße (ϱ), auf die Lamellendicke (d) und auf die Blasenlebensdauer (τ) untersucht.

3. Zur quantitativen Erfassung der vorliegenden Verhältnisse erwies es sich als nötig, folgende Definitionen einzuführen:

$$\text{Konzentrierungseffekt } (KE) = \frac{c_{Sp} \cdot 100}{c_{Lg}};$$

$$\text{Schaumfeuchtigkeit } (SF) = \frac{\text{ccm Spumat}}{\text{100 ccm Schaum}};$$

$$\text{Kontinuitätsgrad } (K) = \frac{\text{ccm Schaum}}{\text{100 ccm Luft}}.$$

Schrifttum:

1. Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).
2. A. Siehr, Kolloid-Z. **77**, 27 (1936).
3. A. Siehr, Kolloid-Z. **78**, 156 (1937).
4. Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **79**, 11 (1937).
5. Wo. Ostwald und A. Siehr, Chemiker-Ztg. **61**, 64, 649 (1937).
6. A. Siehr, Kolloid-Z. **85**, 70 (1938).
7. Wo. Ostwald und W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 17 (1940).
8. W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 77 (1940).
9. W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 205 (1940).
10. K. Hoffmann und H. Peter, Kolloid-Z. **97**, 161 (1941).
11. J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 77 (1900).
12. P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 7. Aufl. (Leipzig 1941).
13. Biltz und Pfennig, Gedenkboek aangeboden aan J. M. van Bemmelen, uitgegeven bij C. de Boer jr. (Te Helder 1910).

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über extrem entwässerte Gelatinefolien und ihre elektrische Leitfähigkeit.

(Eingegangen am 18. Mai 1942)

Von Lajos Gombay (Szeged, Ungarn, z. Zt. Leipzig).

1. Einleitung.

Die Lumineszenz der Kristallphosphore kann man mit Hilfe der lichtelektrischen Theorie deuten, da ein enger Zusammenhang zwischen Lumineszenz und lichtelektrischen Erscheinungen besteht[1]). Bei Gelatine-Farbstoffphosphoren wurde ein so enger Zusammenhang zwischen Lumineszenz und lichtelektrischen Erscheinungen bisher experimentell nicht festgestellt. Es wurden nämlich die festen Gelatine-Farbstoffphosphore in vielen Arbeiten[2]) in bezug auf Emission, Absorption und Polarisation erforscht; es fehlen aber noch experimentelle Untersuchungen der lichtelektrischen Erscheinungen von Gelatine-Farbstoffphosphoren.

Schon meine vorigen Arbeiten[3]) zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften der Gelatine-Farbstoffphosphore sehr verwickelt sind. Das wird von meinen Untersuchungen, die im Gange sind, in bezug auf die lichtelektrischen Effekte der Gelatine-Farbstoffphosphore auch bestätigt. Die lichtelektrischen Eigenschaften werden bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren vom Wassergehalt der Gelatine stark beeinflußt; ebenso spielt ja auch das Kristallwasser bei den lichtelektrischen Effekten der Kristallhydrate[4]) eine sehr große Rolle. Eine Entwässerung der Gelatine ist unvermeidlich, wenn man den äußeren lichtelektrischen Effekt der Gelatine-Farbstoffphosphore im Vakuum untersucht. Auch der innere lichtelektrische Effekt wird vom Wasser der Gelatine so stark beeinflußt, daß es zweckmäßig schien, den Grundstoff der Gelatine-Farbstoffphosphore, d. h. die Gelatine, für sich in bezug auf die Entwässerung zu untersuchen.

2. Vakuum-Behandlung bei Zimmertemperatur.

A. Entwässerung im Vakuum.

Bei den Untersuchungen wurde die Entwässerung der Gelatinefolien mit Dicken von 0,05, 0,1 und 0,3 mm untersucht. Um die drei verschiedenen Foliendicken möglichst gut vergleichen zu können, wurden die drei verschiedenen Gelatinefolien (pro Folie 1000 mg) bei jedem Versuche zugleich ins Vakuum gebracht. Das Vakuum wurde durch eine dreistufige Quecksilberdampf-Metallpumpe erzeugt, mit der das Endvakuum binnen $^1/_2$ Stunde erreicht wurde. Das Endvakuum betrug infolge der Anwesenheit der Gelatinefolien nur etwa 10^{-4} mm Quecksilber. Nach der Vakuum-Behandlung wurden die Gelatinefolien möglichst rasch gewogen, um den Fehler durch Wasseraufnahme aus der Luft zwischen Vakuum-Behandlung und Wägung klein zu halten. Dies war durchaus möglich, wie die nur sehr langsame Gewichtszunahme der Gelatineplatten in freier Luft zeigte. Der Gewichtsverlust wurde gleich dem abgegebenen Wassergehalt gesetzt und in Prozent des ursprünglichen Gewichtes umgerechnet. Diese Gewichtsprozente sind in den Tabellen angegeben.

Tabelle I zeigt, daß die Gelatinefolien bei Vakuum-Behandlung sukzessive entwässert wurden. Schon während des Erreichens des Endvakuums verliert die Gelatinefolie eine große Menge des Wassers. In diesem ersten Teile der Entwässerung, der eine halbe Stunde dauert, ist die Geschwindigkeit der Entwässerung verhältnismäßig groß (13—15,2 Gewichtsproz. pro Stunde). Der Wasserverlust hängt von der Foliendicke nur ein wenig ab. Doch verloren die dünneren Gelatinefolien etwas mehr Wasser (7,6 Proz.) als die dickeren Folien (6,5 Proz.), wie es aus der zweiten Spalte der Tabelle I ersichtlich ist.

Bleiben die Gelatinefolien längere Zeit in dem konstanten Endvakuum, dann setzt sich die Entwässerung fort. Aber in diesem zweiten Teile der Entwässerung, der bei meinen Versuchen 24 Stunden dauerte, verlieren die Gelatinefolien bedeutend weniger Wasser (1,8—4,9 Proz.) als im

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen (Berlin 1928); P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928); N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz (Berlin 1941).

[2]) E. Wiedemann, Wiedemanns Ann. **34**, 449 (1888); A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **17**, 287 (1923); A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **18**, 317 (1923); P. Fröhlich, Z. Physik **35**, 193 (1925); S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926); E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **43**, 384 (1927); P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged IV, 1 (1934); Mischung, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged VI, 2—3 (1938); P. Fröhlich und L. Gombay, Kolloid-Z. **94**, 2, 177 (1941).

[3]) L. Gombay, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged VII, 2, 102 (1939); u. Kolloid-Z. **99**, 28 (1942).

[4]) A. Predwoditelew und W. Blinow, Z. Physik **42**, 60 (1927) und **44**, 207 (1927).

Tabelle I. Entwässerung der Gelatinefolien im Vakuum.

Foliendicke (in mm)	Das bei dem Erreichen des Endvakuums abgegebene Wasser (in Gewichtsproz.)	Geschwindigkeit des Wasserverlustes (in Gewichtsproz. pro Std.)	Das bei weiterem 24stünd. konstantem Vakuum abgegebene Wasser (in Gewichtsproz.)	Geschwindigkeit des Wasserverlustes (in Gewichtsproz. pro Std.)	Das bei der gesamten Vakuum-Behandlung abgegebene Wasser (in Gewichtsproz.)
0,05	7,6	15,2	4,9	0,2	12,5
0,1	7	14	3,4	0,14	10,4
0,3	6,5	13	1,8	0,075	8,3

ersten Teile. Dementsprechend ist die Geschwindigkeit der Entwässerung sehr klein (0,075—0,2 Geschwindigkeitsproz. pro Stunde). Hier hängt aber die Entwässerung schon stark von der Foliendicke ab, denn die dünnere Gelatinefolie verliert fast dreimal so viel Wasser wie die dickere Folie (siehe 3. Spalte der Tabelle I).

Die Ergebnisse der ganzen Vakuum-Behandlung sind in der 4. Spalte der Tabelle I festgehalten. Es zeigt sich, daß die dünneren Gelatinefolien während der Vakuum-Behandlung mehr Wasser (12,5 Proz.) verloren als die dickeren (8,3 Proz.).

B. Leitfähigkeit im Vakuum.

Die zur Untersuchung der Leitfähigkeit gebrauchten Gelatinefolien[5]) waren 10 mm lang, 2 mm breit und 0,1 mm dick. Die Länge der in den Stromkreis eingeschalteten Proben ist für sämtliche Gelatinefolien durch die konstante Entfernung der Elektroden gegeben. Die Breite der Folien war wegen der Genauigkeit des zum Ausschneiden angefertigten Messers stets dieselbe; die Dicke derselben schwankte um 0,005 mm. Das eine Ende der Gelatinefolie wurde mit Hilfe einer Messingelektrode mit einem Lindemann-Elektrometer verbunden; das andere ebenso mit dem positiven Pol einer Batterie. Nach der Ausschaltung der äußeren Batterie wurde dieses Ende der Gelatinefolie geerdet. Die Elektrode befindet sich in einem evakuierbaren Rohre. Der andere Pol der Batterie wurde, wie allgemein üblich, geerdet. Die Stromstärke wurde aus der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers in bekannter Weise berechnet. Die Empfindlichkeit des Elektrometers wurde stets so gewählt, daß die Meßdauer möglichst klein wurde.

Die einzelnen Gelatinefolien zeigen trotz derselben Größe und Form in ihrer Leitfähigkeit eine gewisse Verschiedenheit, die aber nicht zu groß ist und von der inneren Inhomogenität der Gelatinefolien herrührt. Wenn man aber die Leitfähigkeit derselben Gelatinefolie während längerer Dauer untersucht, dann sieht man, daß sie kleinere Schwankungen aufweist; außerdem hat die Leitfähigkeit eine Tendenz zum Abnehmen. Die Schwankungen folgen den Änderungen der Zimmertemperatur: die Leitfähigkeit der Folien ist bei höherer Zimmertemperatur größer und bei niedrigerer Temperatur kleiner.

Die Leitfähigkeit der Gelatinefolien ist bei verschiedenen Spannungen im untersuchten Meßbereich unabhängig von der Größe der Spannung (Fig. 1); d. h. das Ohm'sche Gesetz ist

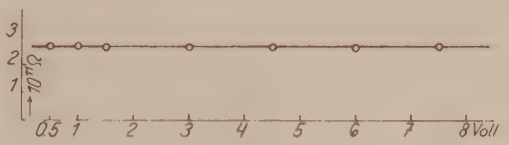


Fig. 1

gültig. Die Widerstände der Folien waren: $r \sim 3 \cdot 10^{11}\,\Omega$. Aus diesen Zahlen ergibt sich der spezifische Widerstand der Gelatinefolie:

$$\varrho \sim 6 \cdot 10^{8}\,\Omega.$$

Wenn die Gelatinefolie in das Vakuum gebracht war, so konnte man im ursprünglichen Meßbereich, d. h. bei einigen Volt Spannung, schon beim Erreichen des Endvakuums keine bedeutende Stromstärke messen. Nur bei einer hundertmal größeren Spannung wird die Stromstärke von derselben Größenordnung wie vorher bei Zimmerfeuchtigkeit. Das bedeutet, daß der Widerstand der Folien während des Erreichens des Endvakuums hundertmal größer wird

$$(r \sim 4 \cdot 10^{13}\,\Omega,\ \varrho \sim 8 \cdot 10^{10}\,\Omega).$$

Lassen wir die Gelatinefolie in konstantem Vakuum von Strom dauernd durchfließen, dann wird der Widerstand der Folie nach einer halben Stunde noch 250 mal größer. Mit anderen Worten ist jetzt der Widerstand der Folie 25000 mal größer als bei Zimmerfeuchtigkeit ($r \sim 10^{16}\,\Omega$, $\varrho \sim 2 \cdot 10^{13}\,\Omega$).

Die Kurve „a" in Fig. 2 zeigt die Änderung der Leitfähigkeit im konstanten Vakuum während

[5]) Die Bereitung der Folien siehe bei P. Fröhlich und L. Gombay, Kolloid-Z. 94, 177 (1941).

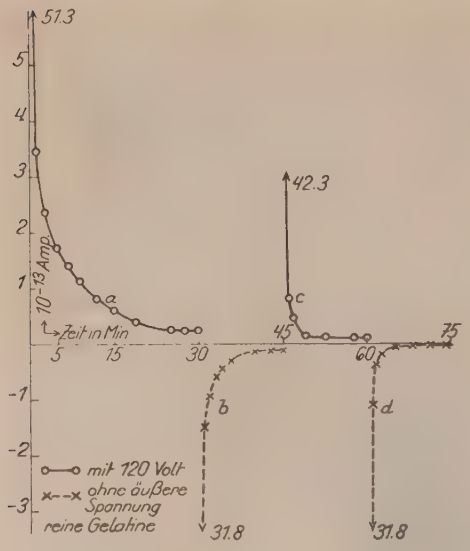


Fig. 2

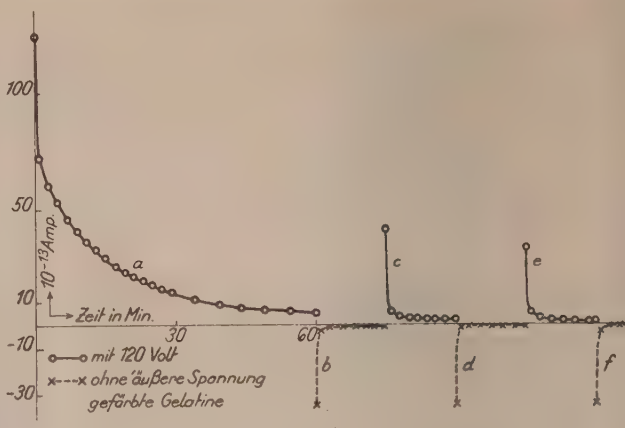


Fig. 3

der ersten $^1/_2$ Stunde bei 120 Volt Spannung. Die Leitfähigkeit nimmt in den ersten Minuten besonders rasch ab, und nach einer halben Stunde nähert sie sich asymptotisch dem Endwert. Den Strom, der unter der Wirkung der äußeren Spannung fließt, bezeichnen wir als Primärstrom. Wenn wir jetzt die Spannung ausschalten, so bekommen wir einen zweiten Strom, der eine entgegengesetzte Richtung hat, und diesen Strom nennen wir Polarisationsstrom. In Kurve „b" der Fig. 2 ist die Änderung des Polarisationsstromes ersichtlich. Der Verlauf der Kurve „b" ist ähnlich wie der von Kurve „a", doch hat die Kurve „b" einen kleineren Anfangs- und Endwert und eine größere Steilheit als die Kurve „a". Die Kurve „b" erreicht ihren asymptotischen Endwert schon binnen $^1/_4$ Stunde. Schalten wir die Spannung noch einmal ein, dann wird der Primärstrom ähnlich wie vorher, nur hat er einen kleineren Anfangs- und Endwert und größere Steilheit als beim ersten Male, wie aus Kurve „c" der Fig. 2 ersichtlich ist. Nach dem zweiten Primärstrom bekommen wir einen zweiten Polarisationsstrom (Kurve „d" in Fig. 2). Es ist auffallend, daß der zweite Polarisationsstrom denselben Anfangswert hat wie der erste Polarisationsstrom.

Die Änderung der Leitfähigkeit der gefärbten Gelatinefolie im Vakuum ist in Fig. 3 dargestellt. Die Konzentration war 10^{-1} g Rhodulin Orange N/cm³ trockene Gelatine. Hier nimmt der erste Primärstrom (Kurve „a") nicht so rasch ab wie bei der reinen Gelatinefolie (der Vorgang dauert eine ganze Stunde); aber das Verhältnis zwischen Anfangs- und Endwert bleibt unverändert (1:250). Bei diesem Versuch kann man noch deutlicher sehen, daß die einzelnen Kurven in der Reihe zunehmend steiler werden, die Anfangswerte des Primärstromes und die Endwerte beider Ströme aber immer kleiner; die Anfangswerte der Polarisationsströme bleiben indessen unverändert.

Wenn dagegen der Strom nur während der Meßdauer fließt (ungefähr 15 Sekunden lang), und wenn er jede Minute nur einmal gemessen wird, dann bekommt man eine Strom-Zeitkurve, die aus Fig. 4 ersichtlich ist. Man sieht, daß die Änderung des Primärstromes sehr klein wird.

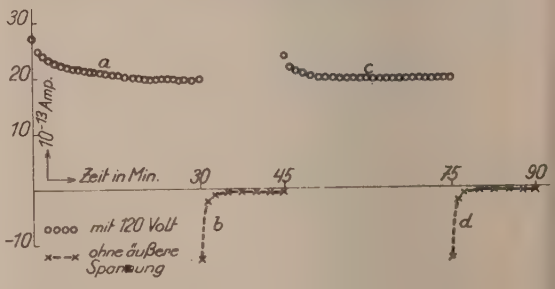


Fig. 4

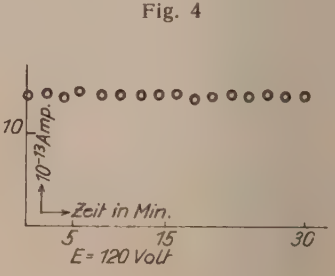


Fig. 5

Wählen wir die Meßdauer des Primärstromes genügend klein und die Dauer des geerdeten Zustandes der Gelatinefolie genügend groß, dann können wir erreichen, daß der Primärstrom unverändert bleibt. In Fig. 5 sind Meßergebnisse ersichtlich, die man bei einer Meßdauer des Primärstromes von 10 Sekunden bekommt, wenn die Ablesungen nur jede zweite Minute erfolgten. In der Figur wurde der Polarisationsstrom, der sehr rasch abnahm, nicht dargestellt.

Um die Änderung des Polarisationsstromes besser messen zu können, wurde ein anderer Versuch unternommen, dessen Resultate in Fig. 6

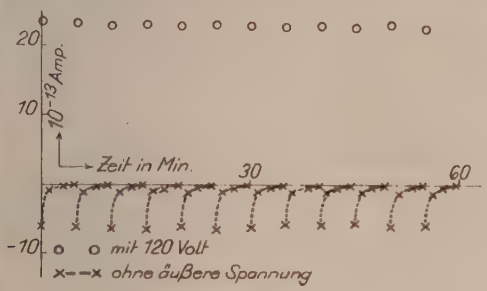


Fig. 6

eingetragen sind. Hier war die Meßdauer 10 Sekunden, und der geerdete Zustand dauerte 5 Minuten.

3. Erhitzung auf 150° C.

A. Entwässerung bei der Erhitzung.

Die Erhitzung der Gelatinefolien fand im elektrischen Ofen statt, und zwar so, daß die Temperatur der Folien bis auf 150° C gleichmäßig erhöht wurde. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges war 3° C/min. Wenn man die Gelatinefolien in einen Raum von 150° C plötzlich hineinbringt, dann verändern sie ihre äußere Erscheinungsform. Sie blähen sich auf, indem der Dampf des flüssigkeitsreichen Kernes die trockenen Oberflächenschichten ausdehnt. Die Resultate der Entwässerung während der Erhitzung sind in Tabelle II zusammengefaßt. Im allgemeinen wurde die Entwässerung beendet, wenn die Gelatinefolie nach der gleichmäßigen Temperaturerhöhung eine Stunde lang konstant bei 150° C gehalten wurde. Nur die dickste Folie verliert auch später noch ein wenig Wasser. Es ist dabei folgende allgemeine Gesetzmäßigkeit gültig: je dicker die Folien sind, um so längere Erhitzung ist für die Entwässerung notwendig. Der gesamte Wasserverlust ist bei den 0,005 mm und 0,1 mm dicken Folien während der Erhitzung gleich, aber die 0,3 mm dicken Folien verlieren etwas mehr Wasser.

Tabelle II. Entwässerung der Gelatinefolien bei der Erhitzung.

Foliendicke (in mm)	Das abgegebene Wasser (in Gewichtsprozent): Zwischen 18—150° C	1 Stunde lang bei 150° C	noch 2 Stunden bei 150° C	Bei der gesamten Erhitzung
0,05	11,5	2,9	—	14,4
0,1	11,3	3,3	—	14,6
0,3	11,7	3,1	0,6	15,4

B. Leitfähigkeit nach der Erhitzung.

Nach der Erhitzung kann man im ursprünglichen Meßbereich, d. h. bei einigen Volt Spannung, keine bedeutende Stromstärke messen. Nur bei hundertmal größerer Spannung können wir ungefähr so große Stromstärken erhalten wie vor der Erhitzung.

Lassen wir den Strom durch die erhitzte Gelatinefolie bei Zimmerfeuchtigkeit dauernd fließen, dann bekommen wir schon bei Zimmerfeuchtigkeit ähnliche Primär- und Polarisationsströme wie bei unerhitzten Folien im Vakuum. Wenn man die erhitzten Folien ins Vakuum legt, dann kann man im Vakuum auch Primär- und Polarisationsströme messen, aber man bekommt hier sehr kleine Primär- und Polarisationsströme, die sehr rasch abnehmen. Bei der Bewertung der Resultate muß man darauf achten, daß Erhitzungs- und Vakuumapparate räumlich getrennt waren, so daß bei der Übertragung vom Erhitzungs- in den Vakuumapparat eine kurze Berührung der Folien mit der Zimmerfeuchtigkeit unvermeidbar war.

4. Reversibilität.

A. Nach der Vakuum-Behandlung.

Nach der Vakuum-Behandlung gewann die Gelatinefolie ihr Wasser sehr rasch wieder. Die Wasseraufnahme der Gelatinefolien ist in Tabelle III ersichtlich. Schon einen Tag nach der Vakuum-Behandlung fehlt kein Wasser in den Folien mehr; d. h. die Entwässerung und Wasseraufnahme ist bei der Vakuum-Behandlung vollkommen reversibel.

Tabelle III. Wasseraufnahme der Gelatinefolien bei Zimmerfeuchtigkeit nach der Vakuum-Behandlung.

Foliendicke (in mm)	Nach 24stündiger Vakuum-Behandlung fehlte von dem ursprünglichen Gewicht (in Gewichtsprozent): Nach 2 Stunden	Nach 4 Stunden	Nach 24 Stunden
0,05	3,7	2	—
0,1	3,6	1,5	—
0,3	4	1,9	—

B. Nach der Erhitzung.

In Tabelle IV wird die Wasseraufnahme der Gelatinefolien nach der Erhitzung dargestellt. Die dünneren Gelatinefolien nehmen mehr Wasser auf als die dickeren; außerdem erfolgt die Wasseraufnahme der dünneren Folien schneller als bei den dickeren. Man kann aus dem Vergleich mit Tabelle III klar ersehen, daß die Wasseraufnahme bedeutend langsamer vor sich geht als nach der Vakuum-Behandlung. Aber der größte Unterschied besteht darin, daß die erhitzten Gelatinefolien die ursprüngliche Wassermenge nicht wieder aufnehmen können; d. h. die Entwässerung und Wasseraufnahme ist bei der Erhitzung teilweise irreversibel.

Tabelle IV. Wasseraufnahme der Gelatinefolien bei Zimmerfeuchtigkeit nach der Erhitzung.

Foliendicke (in mm)	Nach 3stündiger Erhitzung fehlte von dem ursprünglichen Gewicht (in Gewichtsprozent): Nach 2 Stunden	Nach 4 Stunden	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 1 Woche
0,05	11,2	7,7	4,7	4	4
0,1	11,8	10,3	4,6	3,6	3,6
0,3	14,9	14,2	11,7	8	7

5. Deutung der Ergebnisse.

Bei der Vakuum-Behandlung geht die Entwässerung in zwei Teilen vor sich. Im ersten Teile wird viel Wasser leicht und schnell abgegeben. Diese Wassermenge ist mit der Gelatine nur locker verbunden, und der Verlust dieses Wassers ist von der Dicke der Folie unabhängig. Im zweiten Teile der Entwässerung findet der Wasserverlust sehr langsam statt und ist stark von der Dicke der Folie abhängig; diese Wassermenge ist schon stärker an die Gelatine gebunden als die erste. Man kann annehmen, daß die erste Wassermenge in der Gelatine als Kapillarwasser vorhanden war, die zweite aber als Kolloidwasser. Da die Angabe des Kapillarwassers von der Foliendicke unabhängig ist, findet sie im ganzen Querschnitt der Folie gleichzeitig statt. Dagegen wird das Kolloidwasser zunächst nur von den äußeren Schichten der Folie abgegeben, und die inneren Schichten kommen erst später an die Reihe. Während der Vakuum-Behandlung wird weniger Wasser aus den dickeren Folien entfernt als aus den dünneren, das zeigt uns, daß die vom Kolloidwasser befreiten äußeren Schichten die Abgabe des Kolloidwassers aus den inneren Schichten behindern[6]).

Bei der Erhitzung erfolgt die Entwässerung so schnell, daß man die Abgabe der beiden verschieden gebundenen Wasserarten nicht unterscheiden kann. Schon während der Erhitzung bis auf 150° C verdampft der größte Teil des Wassers unabhängig von der Foliendicke. Die dünneren Folien geben bei der Vakuum-Behandlung ungefähr ebensoviel Wasser ab wie bei der Erhitzung. Doch besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Vakuum-Behandlung und Erhitzung: nach der Vakuum-Behandlung nehmen die Gelatinefolien die ursprüngliche Wassermenge restlos wieder auf, während sie nach der Erhitzung nur einen Teil des verlorenen Wassers wieder aufnehmen. Das zeigt uns, daß wir es bei der Erhitzung nicht nur mit der Entfernung des Wassers aus den Folien zu tun haben, sondern auch mit einer Veränderung der Struktur der Gelatinefolien. Die Entwässerung und Wasseraufnahme erfolgt also bei Vakuum-Behandlung reversibel und in bezug auf die Erhitzung wegen der Strukturänderung irreversibel. Ebenso verändern sich auch Absorption[7]), Lichtemission[8]) und elektrische Leitfähigkeit[9]) bei der Erhitzung irrever-

[6]) Vgl. E. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden 1932), 48.

[7]) H. Mischung, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged VI, 2 (1938).

[8]) P. Fröhlich und L. Gombay, Kolloid-Z. 94, 177 (1941).

[9]) L. Gombay, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged VII, 102 (1939).

sibel. Da die Gelatinefolien aus heteropolaren Mizellargitter-Bruchstücken bestehen, könnte man auf Grund der obigen Erfahrungen sagen, daß das Kolloidwasser ein Bestandteil des Gelatinegitters selbst ist, das Kapillarwasser dagegen von der Gitterstruktur unabhängig ist.

Das Kapillarwasser beeinflußt die Leitfähigkeit sehr stark, denn der Widerstand der Folien nimmt bei dem Verlust des Kapillarwassers um das 100fache zu, während der Verlust des Kolloidwassers die Leitfähigkeit nicht mehr bedeutend verändert.

Wenn der Strom durch die vom Kapillarwasser befreiten Gelatinefolien fließt, dann kann man erkennen, daß dieser Prozeß die Leitfähigkeit stärker beeinflußt als der Verlust des Kapillarwassers. In der Gelatine entsteht eine Aufladung, die sich im Polarisationsstrom bei der Erdung wieder zurückbildet. Der Polarisationsstrom ist im Vergleich zum Primärstrom von entgegengesetzter Richtung, immer kleiner als dieser und nimmt sehr rasch ab. Die Färbung der Gelatine ändert die Aufladung nicht, sie vergrößert nur, wie bekannt, die Leitfähigkeit der Folie.

Der Abbau der Aufladung ist nicht vollkommen, was man daraus folgern kann, daß die Anfangswerte der Primärströme nach den Erdungen stets abnehmen. Im Gegenteil dazu bleibt die Aufladung in der Gelatine immer unverändert, wie es aus den gleichen Anfangswerten der Polarisationsströme ersichtlich ist. Wenn dagegen die Wirkungsdauer des Primärstromes sehr kurz ist, dann wird der Abbau der Aufladung während genügend langer Dauer so vollständig, daß auch der Primärstrom unverändert bleibt.

6. Zusammenfassung.

Die Entwässerung der Gelatinefolien wurde bei Vakuum-Behandlung und bei Erhitzung untersucht. Man kann feststellen, daß die Gelatine mindestens zwei verschiedene Arten von Wasser enthält. Das eine sei als Kapillarwasser, das andere als Kolloidwasser bezeichnet. Von diesen ist das erstere sehr locker, das andere stärker gebunden. Der Prozeß der Entwässerung ist in bezug auf die Vakuum-Behandlung reversibel, in bezug auf die Erhitzung aber irreversibel.

Die Leitfähigkeit der Gelatinefolien vermindert sich mit der Entwässerung sehr stark. Wenn durch die vom Kapillarwasser befreite Gelatine Strom fließt, entsteht eine Aufladung in den Gelatinefolien, die in einem charakteristischen Polarisationsstrom sich sehr schnell wieder rückgängig macht.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde in der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig vollendet. Für die vielseitige Beihilfe und für die vielen wertvollen Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Ostwald herzlichst danken. Auch Herrn Professor Pál Fröhlich, Direktor des Instituts für Experimentalphysik an der Horthy-Miklós-Universität zu Szeged, spreche ich für die freundliche Anregung, sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aus.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Über die Permeation von Edelgasen durch verschiedene organische Folien und ihren Zusammenhang mit der Wasserdurchlässigkeit.

Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe, II.

Von F. Horst Müller (Leipzig).

(Eingegangen am 6. Juli 1942)

Aus zum Teil schon älteren Arbeiten[1]) geht hervor, daß der Durchtritt eines Gases durch eine Folie von zwei Faktoren abhängt: Einmal vom Transport der Moleküle in der Folie, zum anderen von der Löslichkeit in der die Folie aufbauenden Substanz. Bei kompakten Stoffen — im Sinne von molekular ähnlich dicht wie eine Flüssigkeit (vgl. Tabelle III) — geschieht der Transport im Material durch Diffusion[2]). Der Vorgang genügt

[1]) Z. B. die Messungen an Gelatinegelen von A. Hagenbach, Ann. Physique **301**, 673 (1898). Ferner von H. Kayser, Wiedemanns Ann. **43**, 544 (1891). Literatur ausführlich zusammengestellt bei E. Manegold, Kolloid-Z. **82**, 269 (1938).

[2]) Wie schon von E. Manegold in seinem Vortrag „Physik der Membranen", Kolloid-Z. **61**, 140 (1932) betont, kann der Durchtritt durch eine Folie einmal als Strömung durch einen Kanal oder Porensystem geschehen, zum anderen durch wahre Diffusion, d. h. durch statistische Platzwechsel einzelner Moleküle. Bei dichten Stoffen in obigem Sinne wird der zweite Vorgang eintreten. Er soll hier betrachtet werden.

der Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten in üblicher Definition und c die Konzentration des Gases an den verschiedenen Orten im Material darstellt. Beim Durchgang eines Gases durch eine Folie spielen jedoch beim Ein- und Austritt noch zusätzliche Effekte eine Rolle. Man berücksichtigt diese bekanntlich[3]), indem man statt (1) die analog gebaute Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = P \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (2)$$

anschreibt, in der P den Permeationskoeffizienten bedeutet. Dieser ist im allgemeinen von D verschieden. Wenn nämlich ein Gas im Folienmaterial löslich ist, so ergibt sich an der Berührungsstelle zwischen Gas- und Folienmaterial ein Konzentrationssprung. Unmittelbar unter der Folienoberfläche herrscht also nicht eine Konzentration c_0 wie im Gasraum, sondern eine um das τfache größere. Den Faktor τ nennt man Verteilungs- oder Löslichkeitskoeffizient (Fig. 1).

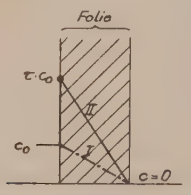


Fig. 1. Konzentrationsverlauf eines Gases bei Durchtritt durch eine Folie ohne Löslichkeit I, mit Löslichkeit II.

Während also der Permeationskoeffizient gleichsam auf die äußere Konzentrationsdifferenz bezogen wird, ist der Diffusionskoeffizient für das innere Konzentrationsgefälle gerechnet. Zwischen beiden gilt damit die Gleichung

$$P = \tau \cdot D. \qquad (3)$$

Diese Beziehung wurde in letzter Zeit an verschiedenen Beispielen bestätigt[4]), ganz neuerdings in sehr ausführlicher Weise von Barrer[5]) an Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen sowie an einigen anderen Hochpolymeren mit verschiedenen Gasen. In einer zweiten Arbeit[6]) zeigt letzterer, daß sich der Permeationsvorgang in diesen Fällen gut auf reaktionskinetischer Grundlage erklären läßt.

[3]) K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie, Bd. II (Leipzig 1940), 577ff.

[4]) Z. B. H. Daynes, Proc. Roy. Soc. A **97**, 286 (1920); Theron P. Sager, N. B. S. J. Res. **13**, 879 (1934); **19**, 181 (1937).

[5]) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 628 (1939); **36**, 644 (1940).

[6]) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 644 (1939).

Die im folgenden beschriebenen Versuche[7]) ergeben zu diesem schon bekannten Material eine weitere Bestätigung und fügen sich ebenfalls glatt in den Rahmen der kinetischen Theorie des Gasdurchtritts durch derartige organische Substanzen ein.

Zur Messung diente eine Apparatur, die an anderer Stelle ausführlicher beschrieben worden ist[8]). Das Wesentliche dieser Apparatur gibt

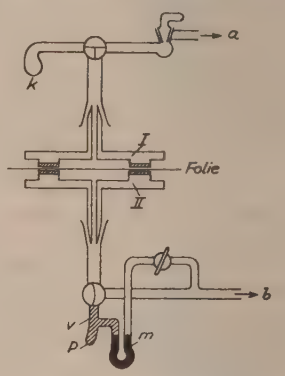


Fig. 2. Prinzipbild der Anordnung zur Messung der Diffusion nach dem manometrischen Verfahren.

Fig. 2 wieder. Bei Bestimmung der Foliendurchlässigkeit für ein kondensierbares Gas enthält das obere Kölbchen k Flüssigkeit, z. B. Wasser, die den oberen Raum mit ihrem Dampfdruck erfüllt. Der diffundierte Dampf läßt sich während einer gegebenen Zeit durch Kühlung am Punkt P mit flüssiger Luft in den Meßraum v einfrieren; störende Fremdgase, z. B. Luft, sind durch Evakuieren entfernt. Nach dem Auftauen ergibt sich im Manometer m ein Druck, aus dessen Größe man bei bekanntem Volumen v die in der Meßzeit diffundierte Menge errechnen kann. Bei einer Folienfläche F, einer Foliendicke d, einem Dampfdruck Δp errechnet sich der Permeationskoeffizient aus der diffundierten Menge pro Zeiteinheit N/t mit Hilfe der Gleichung

$$N/t = P \cdot \frac{F \cdot \Delta p}{d}. \qquad (4)$$

Seine Dimension ist leicht in die übliche physikalische Angabe umformbar:

$$P\left[\frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2 \text{ torr h}}\right] = P\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right] \cdot \frac{3600 \frac{\text{sec}}{\text{h}}}{760 \text{ torr } 22400 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{T^0 K}{273^0 K}}. \qquad (5)$$

[7]) Die Versuche wurden zum Teil schon im Jahre 1938 begonnen.

[8]) F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 48 (1941).

Werden nichtkondensierbare Gase gemessen, so wird der Druckanstieg pro Zeiteinheit im unteren Raum unter der Folie, dessen Gesamtvolumen bekannt sein muß, beobachtet und an Stelle der in Fig. 2 gezeichneten oberen Glasapparatur die in Fig. 3 dargestellte aufgesetzt. Sie enthält im Vorratsgefäß G das entsprechende Gas, dessen Druck und damit der wirksame Überdruck am Manometer m' abgelesen werden kann.

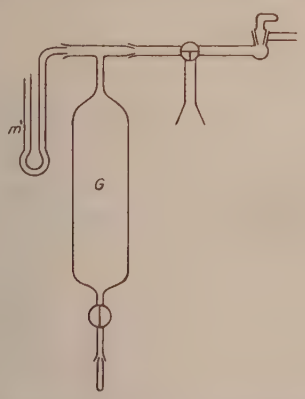


Fig. 3. Oberer Glasaufsatz bei Messungen mit nichtkondensierbaren Gasen.

Die Apparatur gestattet, in relativ kurzen Zeiten infolge der Empfindlichkeit des Nachweises der diffundierten Gasmengen durch die Druckmessung, vor allem bei genügend klein dimensioniertem Meßvolumen, ein größeres Material mit verhältnismäßig guter Genauigkeit zu gewinnen. Auch können die Untersuchungen durch geeignete Temperierung der Folieneinspanndose auf Temperaturabhängigkeiten ausgedehnt werden[9]).

Als Folien für die Versuche wurden die drei Materialien ausgewählt, zu denen als viertes das Cellophan hinzukommt: Polystyrol als Styroflexfolie von Nordenham, Polyvinylchlorid als Vinifol (I. G.) und Zellulosetriazetat als Triazetatfolie N (I. G.). Die Auswahl gerade dieser Materialien fand nach folgenden Gesichtspunkten statt: Das Polystyrol und das Polyvinylchlorid sind beide weitgehend wasserabstoßend, während das Triazetat eine ziemlich erhebliche Wasseraufnahme aufweist. Dabei besitzt das Polystyrol als reiner Kohlenwasserstoff relativ schwache innere Felder. Es enthält kaum Partialmomente; allerdings gibt der Benzolring Anlaß zu Dispersionskräften. Das Polyvinylchlorid hingegen besitzt durch die CCl-Partialmomente erhebliche elektrische Dipolfelder. Alle drei Folien haben dem Röntgendiagramm nach amorphen Charakter. Im Vergleich hierzu erwies sich das verwendete Cellophan als teilweise kristallin.

Die zur Messung verwendeten Gase lassen sich in solche einteilen, bei denen eine beträchtliche Wechselwirkung mit dem Folienmaterial zu erwarten ist und solche, die nur eine geringe, unter Umständen auch gar keine erwarten lassen. Zu ersteren gehört Wasserdampf und Ammoniak, beide polar, zu letzteren Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und vor allem die Edelgase. Gerade diese letzte Gruppe hat den Vorzug, daß ihre Wechselwirkung mit dem Material wahrscheinlich besonders gering ist. Außerdem sind sie einatomig, d. h. kugelsymmetrisch, und ihre Durchmesser steigen von kleinen zu großen Werten in bekannter Weise an.

Die beobachteten Druckanstiege bei Zimmertemperatur sind für die Edelgase und für Triazetat, Styroflex und Vinifol in der Fig. 4 wiedergegeben. Beim Cellophan ließ sich selbst für das Helium, das für Wasser die größte Permeation aufweist*), nach 200 Stdn. Beobachtungszeit kaum ein Druckanstieg feststellen. Für Wasserstoff dagegen konnte eine geringe Durchlässigkeit — von der Größenordnung etwa des Xenons bei Styroflex — festgestellt werden. Aus der Steilheit des Druckanstieges der Kurven von Fig. 4 lassen sich die Diffusionskoeffizienten errechnen. Sie sind zusammen mit den gemessenen Werten für Wasser und für die in einigen Fällen untersuchten anderen Gase in Tabelle I zusammengefaßt. Dabei wurden die Gase bis auf das Wasser und den Ammoniak gemäß der Größe ihrer Moleküle angeordnet.

Es fällt auf, daß mit wachsendem Moleküldurchmesser die Permeationskoeffizienten im allgemeinen absinken. Dabei zeigt sich, wie noch deutlicher aus der Darstellung von Fig. 5 hervorgeht, daß für die Edelgase der prozentuale Abfall für alle drei untersuchten Materialien nahezu identisch ist**). Ferner fällt beim Betrachten der

[9]) Die hier geschilderte Meßmethode wird auch in der Arbeit von P. O. Schupp [Europ. Fernsprechdienst **55**, 110 (1940), bzw. Veröff. Nachrichtentechnik Siemens **10**, 27 (1940)] beschrieben. Die in dieser Arbeit veröffentlichten Untersuchungen über die Wasserdurchlässigkeit wurden zum größten Teil ebenso wie die dargelegte Apparatur vom Verf. des vorliegenden Aufsatzes während der Zeit seiner Mitarbeit im Zentrallabor der Siemens & Halske A.G. durchgeführt bzw. entwickelt. Die hier im weiteren mitgeteilten Ergebnisse sind durch Fortführen dieser Arbeiten am Physikalischen Institut der Universität Leipzig entstanden.

*) P_{H_2O} für trockenes Cellophan $= 3\,000\,000 \cdot 10^{-13}$ $\frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2\,\text{h torr}}$ (feuchtes Cellophan ist durchlässiger!).

**) Für Vinifol ist die Abnahme von P von Argon ab allerdings größer als bei den anderen Stoffen.

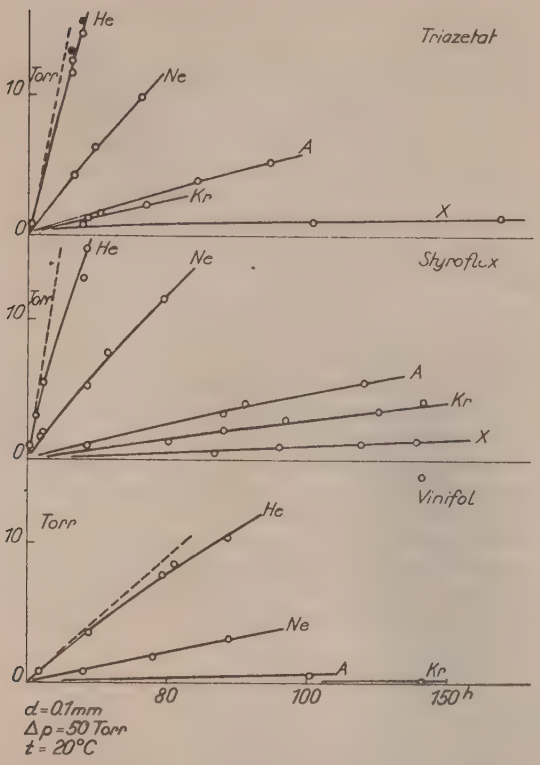


Fig. 4. Zeitlicher Anstieg des Druckes am unteren Manometer für verschiedene Edelgase bei verschiedenen Folien, gemessen bei $t = 20^0$ und umgerechnet auf eine Foliendicke von 0,1 mm und einem Überdruck von 50 torr.

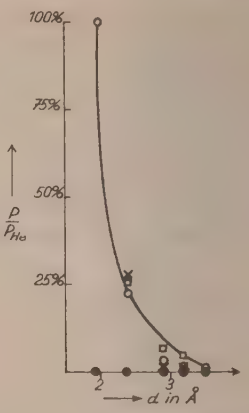


Fig. 5. Relative Werte der Permeationskoeffizienten der Edelgase für Triazetat (—), Vinifol (×) und Styroflex (O) in Abhängigkeit vom Atomdurchmesser.

Tabelle I auf, daß die Größenordnung der für die Edelgase und auch für die verhältnismäßig inaktiven Gase Sauerstoff, Stickstoff beobachteten Werte bei allen Folien wenig schwankt, höchstens um eine Zehnerpotenz, während die Wasserdurchlässigkeitskoeffizienten sich sehr viel stärker voneinander unterscheiden. Das Verhältnis bei Triazetat und Vinifol für P_{H_2O} z. B. beträgt mehr als zwei Zehnerpotenzen. Im übrigen sind die Permeationskoeffizienten der Edelgase bei Vinifol kleiner als beim Styroflex und Triazetat.

Ordnet man die Substanzen nach der Größe ihrer Wasserdurchlässigkeiten, so erhält man die Reihenfolge Cellophan, Triazetat, Styroflex, Vinifol. Damit scheint ihre Reihenfolge identisch mit der Größe ihrer Wasseraufnahme zu sein. Die Messung der letzteren ergab jedoch, daß das Polyvinylchlorid mehr Wasser aufnimmt als das Polystyrol, etwa die doppelte Menge[10]). Bildet man nun den Quotienten aus den Permeationskoeffizienten für Wasser und z. B. den für Neon, so erhält man Zahlen, die fast im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die Wasseraufnahmen (Tabelle II). Die Umkehr der Reihenfolge von Polystyrol zu Polyvinylchlorid hängt also damit zusammen, daß Polyvinylchlorid an sich für alle Gase weniger durchlässig ist als Polystyrol. Die Gleichung (3) ist also wiederum bestätigt.

Tabelle I. Permeationskoeffizienten der untersuchten Systeme.

Gas / Stoff	P NH_3	P H_2O	τ in cm^3 / cm^3	D H_2O	P H_2	in mol cm · 10^{-18} *) / cm^2 h · torr He	Ne	O_2	A	Kr	X
Triazetat	2000	580 000	12 000	~50	230	225	60	17	16	15	2
Polystyrol	—	16 000	1 600	~10	—	320	77	—	12	7,5	2,5
Vinifol	—	4 000	4 700	~ 1	—	47	11,5	—	0,8	0,02	0,00
Durchmesser der Moleküle in Å	~2,0	2,72	—	2,72	—	1,92	2,35	2,8	2,92	3,2	3,5

*) Angabe von P und D bei dieser Zusammenstellung in mol .... deshalb zweckmäßig, da dann die Zahlen jeweils auf die gleiche Anzahl Moleküle bezogen sind.

[10]) Über diese Messungen, sowie eine dazu entwickelte Apparatur soll in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Tabelle II.

Wasseraufnahmen	P_{H_2O} in $\frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2\,\text{h torr}}$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{Ne}}$
	Polystyrol	
0,3 Proz.	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	200
	Polyvinylchlorid	
0,6 Proz.	$0{,}4 \cdot 10^{-9}$	360
	Zellulosetriazetat	
12—15 Proz.	$58 \cdot 10^{-9}$	8000—10000

Man kann sich überlegen, warum Polyvinylchlorid allgemein undurchlässiger als das Polystyrol ist. Man wird vermuten, daß diese Tatsache mit den inneren Kraftfeldern zusammenhängt, d. h. Beziehung zur Mikro-Brown'schen Bewegung in den Substanzen hat. Diese Vermutung paßt gut in das kinetische Bild, das weiter unten kurz skizziert wird.

Die Wasseraufnahme des Polystyrols mit 0,3 Proz. ergibt bei Umrechnung, daß die Konzentration der Wassermoleküle in gesättigtem Polystyrol etwa 170mal größer als im zugehörigen Wasserdampf ist. Wenn die Permeationskoeffizienten von Wasser und Neon im Verhältnis 1:200 stehen, einer Zahl, die nahe mit der ersten zusammenliegt, so folgt daraus, daß die Permeationskoeffizienten für Neon etwa gleich dem Diffusionskoeffizienten für Wasser zu setzen sind. Da Neon ungefähr die Größe des Wassermoleküls besitzt, kann man schließen, daß die bei den Edelgasen gemessenen Permeationskoeffizienten nahezu identisch mit deren Diffusionskoeffizienten sind. In anderer Weise ausgedrückt bedeutet diese Tatsache, daß für die Edelgase die Wechselwirkung mit dem Folienmaterial sehr gering zu sein scheint*). Wie Fig. 5 zeigt, sinken die Permeations- und Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Durchmesser der Gasmoleküle sehr stark. Atome von einem Durchmesser von mehr als 3,5 Å haben nur noch geringe Chance, die Substanz zu passieren. Aus dieser Tatsache folgt, daß Hohlräume von dieser Größenordnung im hochpolymeren Material selten sein müssen. Man kann das Hohlraumvolumen abschätzen, wenn man die Moleküle durch Kugelmodelle bzw. Kalottenmodelle approximiert und ihre Wirkungssphären nach H. A. Stuart[11]) einsetzt. Nach dieser Methode erhält man die in Tabelle III gegebenen Zahlen. Es zeigt sich, daß zwischen einer Flüssigkeit wie Benzol und den hochpolymeren Substanzen in bezug auf die Raumerfüllung kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist. Für den Mechanismus der Diffusion allerdings muß man beachten, daß einerseits die Ketten im hochpolymeren Stoff nicht absolut festliegen, sondern gegeneinander schwingen, daß also damit eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die zeitweilige Bildung auch größerer Hohlräume gegeben ist, daß jedoch andererseits alle diese Hohlräume immer noch in starken molekularen Feldern liegen.

*) Messungen hierzu in Vorbereitung.

[11]) H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934).

Tabelle III. Hohlraumvolumina verschiedener Substanzen.

Benzol	0,86 : 1	~ 3 Proz.*)
Polystyrol	0,81 : 1	~10 Proz.
Polyvinylchlorid	0,81 : 1	—
Zellulosetriazetat	0,83 : 1	—
Zellulose	0,86 : 1	—

*) Abstände zwischen den Molekülen in Prozenten der mittleren Moleküldurchmesser.

Die Vorstellung der Diffusion eines Gasmoleküls in der Substanz beruht auf Platzwechsel. Das Gasatom oder Molekül wird zwischen den hochpolymeren Ketten sitzen und schwingen. Von Zeit zu Zeit erhält es eine so starke thermische Anregung, daß es in die nächste mögliche Lage hinüberwechselt. Beträgt die Platzwechselhäufigkeit ν/sec und sind die möglichen Plätze im Mittel um die Strecke $\bar{l}$ voneinander entfernt, so gilt für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{\bar{l}^2 \cdot \nu}{3}. \tag{6}$$

Die Platzwechselhäufigkeit wiederum läßt sich als

$$\nu = A \cdot T \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \tag{7}$$

darstellen, wobei U die Höhe der zu überwindenden Potentialschwelle darstellt und A in Beziehung zur Schwingungsfrequenz innerhalb einer Mulde besteht, also proportional $1/\sqrt{m}$, der Quadratwurzel aus der Masse des Gasatoms ist. Deshalb sollte die Auftragung der Größe der Moleküle nicht gegen die Permeationskonstante selbst wie in Fig. 5, sondern gegen das Produkt aus ihr und $\sqrt{m}$ erfolgen (Fig. 7).

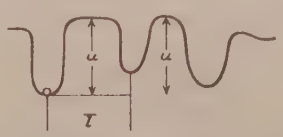


Fig. 6. Veranschaulichung der Potentialmulden.

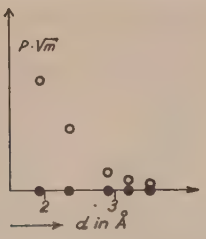


Fig. 7. Ähnlich Fig. 5; statt $P\sqrt{m}$ aufgetragen.

Nimmt man eine Platzwechselfrequenz von etwa 10^6/sec, wie man sie aus sonstigen Erkenntnissen über die Mikro-Brown'sche Bewegung erschließt[12]), als gegeben an, so erhält man aus (6) mittlere Abstände der Mulden in der Größenordnung von 20—30 Å.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Permeation von Helium ergab, daß diese bei — 80° C durch Triazetat 24mal langsamer, durch Styroflex 19mal langsamer als bei 20° C hindurchtritt. Diese Werte passen gut zu der nach (6) und (7) zu erwartenden exponentiellen Temperaturabhängigkeit. Die Messung der Variation der Wasserdurchlässigkeit mit der Temperatur ergab jedoch das in Fig. 8 dargestellte Verhalten. Die

Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Permeationskoeffizienten für Wasserdampf bei verschiedenen Substanzen.

Temperaturabhängigkeit ist sehr viel geringer und zum Teil sogar entgegengesetzt. Sie ist dann negativ, wenn die Substanz starke Wasseraufnahme besitzt. Bei Beachtung von Gleichung (3) jedoch wird dieses Verhalten sofort verständlich.

[12]) Siehe z. B. F. H. Müller in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939).

Die Wasseraufnahme bzw. der Verteilungskoeffizient folgt nämlich ebenfalls einem ungefähr exponentiellen Gesetz, jedoch von entgegengesetztem Verlauf:

$$\tau = \frac{c}{c_0} = e^{+\frac{u}{kT}}. \quad [13]) \qquad (8)$$

Die gesamte Temperaturabhängigkeit muß also in folgender Weise dargestellt werden

$$P = e^{+\frac{u}{kT}} \cdot A \cdot T \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot \frac{\overline{l^2}}{3}. \qquad (9)$$

Der Permeationskoeffizient für Wasser ist also das Produkt zweier Exponentialfunktionen in einer ersten Näherung, wie sie etwa in Fig. 9 dargestellt werden. Je nach der

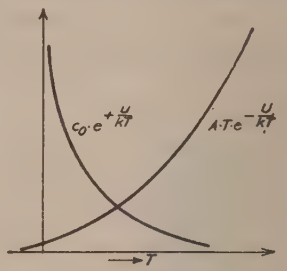


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der beiden Faktoren von Gleichung (9).

Größe von u und U wird die eine oder andere überwiegen, so daß nunmehr die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit verständlich wird. Wie die in Fig. 8 eingetragenen Messungen zeigen, fügt sich die Benzylzellulose, die mit ihrer Wasseraufnahme etwa in der Mitte liegt (~3—4 Proz. max.) in das Bild vollkommen ein.

Die Wasseraufnahme eines Stoffes wird für eine bestimmte Temperatur durch eine Kurve beschrieben, die jeder äußeren Konzentration eine bestimmte innere zuordnet (Fig. 10). Der s-för-

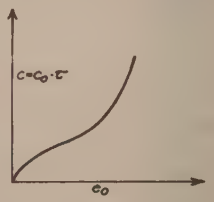


Fig. 10. Absorptionsisotherme.

[13]) Statt dieser Darstellung kann man auch die bekannte, allgemeine Exponentengleichung der Adsorption oder eine andere Formulierung einsetzen: A. Eucken, Lehrb. Chem. Phys. (Leipzig 1932), S. 468 ff. und 480 ff.

mige Verlauf dieser Isothermen hat zur Folge, daß bei genauer Diskussion der innere Konzentrationsverlauf in einer Folie nicht streng durch Fig. 1, sondern durch eine Kurve gegeben ist, die in

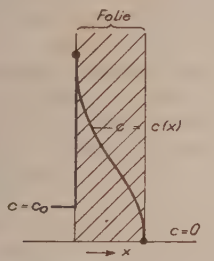


Fig. 11. Konzentrationsverlauf im Inneren einer Folie gemäß Verlauf der Absorptionsisotherme nach Fig. 10.

Fig. 11 dargestellt wird. Aus dieser Kurve muß man ablesen, daß der Diffusionskoeffizient in bestimmten Grenzen von der Konzentration abhängt. Er ist geringer sowohl bei sehr hohen als auch bei extrem niedrigen Konzentrationen. Auch diese Feinheit läßt sich durch das Bild des Platzwechsels erklären. Bei sehr geringen Konzentrationen werden die diffundierenden Gasmoleküle sich vor allem in den tiefsten Potentialmulden aufhalten. Die Platzwechselhäufigkeit gemäß Formel (7) wird damit abnehmen, der Diffusionskoeffizient kleiner werden. Bei sehr hohen Konzentrationen sind nahezu alle erlaubten Plätze besetzt. Damit werden ebenfalls die Möglichkeiten für das Springen eines Moleküls von einer Mulde zur anderen behindert, so daß auch hier der Diffusionskoeffizient geringer sein wird.

Die sehr viel geringeren Diffusionswerte für Helium in der Cellophanfolie schließlich erklären sich durch die Anwesenheit kristalliner Bereiche, innerhalb deren überhaupt keine Diffusion stattfinden kann, und die demgemäß von den diffundierenden Gasmolekülen umgangen werden müssen.

Das hier auf Grund der Untersuchungen der Permeation von Edelgasen und Wasser durch einige organische Folien entwickelte Bild fügt sich also, soweit die bisherigen Ergebnisse es beurteilen lassen, dem von anderen Autoren gegebenen voll und ganz an. Die Messungen werden weitergeführt.

* * *

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Physikalischen Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, für die zur Verfügungstellung von Mitteln und Werkstatt bestens zu danken. Ebenso gilt mein Dank den Norddeutschen Kabelwerken, Nordenham, für die freundliche Überlassung von Styroflexfolien sowie den Agfa-Filmfabriken Wolfen, I. G. Farbenindustrie, für die freundliche Überlassung von Triazetat und Vinifol.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle.
Institutsvorstand: Prof. Dr. Albert Koch.

Die Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen.

2. Mitteilung: Weitere Untersuchungen über die Beschaffenheit von Sulfonamidharzen.

Von Walter Scheele und Leonore Steinke (Celle/Hannover)

unter Mitwirkung von Margret Alfeis.

(Eingegangen am 24. Juni 1942)

I. Einleitung.

In unserer 1. Mitteilung über Sulfonamidharze haben wir es wahrscheinlich gemacht, daß diese Harze zu Gläsern erstarrte Schmelzen von Mischungen der betreffenden Sulfosäureamide mit ihren trimeren Reaktionsprodukten mit Formaldehyd, den Methylensulfosäureamiden, sind[1]). Wir konnten am Beispiel des p-Toluolsulfosäureamids und seiner Methylenverbindung zeigen, daß es gelingt, eine Reihe von Harzen verschiedener Viskosität zu erhalten, wenn man das Sulfosäureamid mit seiner Methylenverbindung in wechselndem Molverhältnis zusammenschmilzt. Die erhaltenen Harze waren bei ein und derselben Temperatur um so niederviskoser, je mehr des Sulfosäureamids sie enthielten. Während die an Sulfosäureamid reichsten Harze schwach gelb bis hellbraun gefärbt waren, wurde die Farbe der Harze mit steigendem Gehalt der Schmelzen an der Methylenverbindung zunehmend dunkler; und allgemein war die Färbung der Harze um so ausgeprägter, je länger die Schmelzen der beiden Komponenten getempert wurden. In extremen Fällen sind Sulfonamidharze im durchscheinenden

[1]) W. Scheele und L. Steinke, Kolloid-Z. **97**, 176 (1941).

Licht rotbraun, während sie im auffallenden Licht grün opalisieren eine Erscheinung, deren Deutung vorerst dahingestellt sei, da sie nicht zu den primären Merkmalen dieser Harze gehört.

Die Sulfonamidharze haben uns deswegen interessiert, weil ihr einfacher Aufbau und ihre Zusammensetzung aus niedermolekularen, definierbaren Produkten möglicherweise einen tieferen Einblick in das Wesen des Harzzustandes gestatten und weil die Komponenten, aus denen sie aufgebaut sind, sowie die Harze selber als Weichmachungsmittel für Zelluloseabkömmlinge empfohlen worden sind[2]) und neuerdings auch zur Plastifizierung von gewissen Polyamiden vorgeschlagen wurden[3]). Während wir uns mit der zweiten Frage der plastifizierenden Wirkung der Sulfonamidharze noch nicht beschäftigen konnten, haben wir die erstere durch rheologische Messungen an Kombinationen weiterer Sulfosäureamide mit Methylen-p-Toluolsulfosäureamid zu fördern gesucht. Über die dabei erhaltenen Resultate berichtet die vorliegende Abhandlung.

II. Problemstellung.

Die Frage nach den Zusammenhängen zwischen der Konstitution der ein Harz aufbauenden Verbindungen und den rheologischen Verhältnissen dieses Harzes ist von großer Bedeutung; denn es wäre ohne Zweifel sehr wünschenswert, könnte man aus der Konstitution der in einem Harz enthaltenen Produkte jedenfalls gewisse Schlüsse auf dessen rheologisches Verhalten ziehen und damit seine mechanischen Eigenschaften in großen Zügen im voraus beurteilen. Hiervon sind wir aber zur Zeit noch weit entfernt; und viele grundlegende Forschungsarbeit rein wissenschaftlicher Art muß zunächst einmal geleistet werden.

Überblickt man die wissenschaftliche Forschung auf dem Kunststoffgebiet, so kann man unschwer feststellen, daß sich die Untersuchungen an Kunststoffen vornehmlich auf deren gelösten Zustand erstreckt haben, wobei z. B. der Nachweis der Existenz von Makromolekülen in den Polymerisaten, die Ermittlung ihrer Molekulargröße und Molekülgestalt sowie die Erforschung der Zusammenhänge zwischen den allgemeinen Eigenschaften dieser Stoffe und den genannten Faktoren im Vordergrund des Interesses gestanden haben. Nun liegen die Verhältnisse aber so, daß nicht zuletzt die Eigenschaften der reinen, kompakten Kunststoffe ganz besonderes Interesse beanspruchen, weil sie vorwiegend als Werkstoff Verwendung finden. Indessen ist es nicht zu erwarten, daß die Eigenschaften, die man aus dem Verhalten von Hochmolekularen in ihren Lösungen ableitet, so ohne weiteres auch auf das kompakte Material übertragen werden können. Es muß daher neben der Erforschung des gelösten Zustandes der Kunststoffe auch die Untersuchung der „konzentrierten" Materie beachtet werden, ein Gebiet, das unseres Erachtens noch nicht genügend systematisch bearbeitet worden ist, dem wir aber eine nicht geringe Bedeutung beimessen möchten.

Bekanntlich hat G. Tammann erstmalig eine Theorie des Glaszustandes entwickelt[4]), die sich auf die Messung einiger physikalisch-chemischer Erscheinungen, die für diesen Zustand charakteristisch sind, stützt, die aber mehr oder weniger beschreibenden Charakter hat und im großen und ganzen darauf verzichtet, allgemeinere Aussagen über die Feinstruktur von Gläsern abzuleiten. G. Tammann konnte zeigen, daß Kristallisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum aufweisen und daß die Kristallisation einer Schmelze ausbleiben kann, wenn bei einem gegebenen System die Temperaturen, bei denen jene Maxima auftreten, möglichst unterschiedlich sind. Während wohl Beziehungen zwischen der Konstitution selbst einfacher Verbindungen und ihrem Kristallisations- und Keimbildungsvermögen noch nicht aufgefunden wurden, werden bei den Hochmolekularen schon die erhebliche Größe der Moleküle selber sowie die molekulare Inhomogenität, die einer Ordnung zum Kristall hindernd im Wege stehen, häufig dafür verantwortlich gemacht, daß diese Körper vornehmlich glasartig erstarren. G. Tammann konnte weiterhin zeigen, daß Gläser zum Unterschied von kristallinen Körpern ein Erweichungsintervall besitzen, ein Temperaturgebiet also, in dem der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich erfolgt. In diesem Transformationsintervall durchläuft der zweite Differentialquotient der jeweils ins Auge gefaßten Eigenschaft nach der Temperatur ein Extremum. Andere Forscher haben aus dem Vorhandensein eines Erweichungsintervalls bei

[2]) W. H. Moss und B. B. White, USAP. 1873848, 1840596, 1840597, 1907554. W. George, Brit. P. 359522. Ferner: Brit. P. 416946, 317456, 340102, 338024, 340101, 349956 sowie DRP. 369644 Kl. 22 h.

[3]) E. J. Du Pont De Nemours u. Co., USAP. 2214405.

[4]) G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933); G. Tammann, Aggregatzustände, 2. Auflage (Leipzig 1923), 222ff.

Gläsern gewisse Vorstellungen über deren Feinstruktur entwickelt[5]) (Iso- und Heterogeltheorie).

Man wird nun möglicherweise einen weiteren Einblick in die Struktur der glasartig erstarrten Schmelzen erhalten, wenn man versucht, die Viskositäts-Temperaturfunktion einander ähnlicher Systeme von zu Gläsern erstarrenden Mischungen mit ihrem Zustandsdiagramm zu vergleichen; denn man möchte meinen, daß — falls die Zustandsdiagramme trotz der zur Unterkühlung neigenden Schmelzen meßbar sind — gerade bei einem solchen Vergleich Unterschiede zwischen kristallinem und Harz- bzw. Glaszustand zum Ausdruck kommen. Das Suchen nach Zusammenhängen zwischen der Viskosität der Schmelzen von Mischungen und deren Zustandsdiagramm ist schon wiederholt Gegenstand von Experimentalarbeiten gewesen[6]), ohne daß man dabei allerdings generelle Gesetzmäßigkeiten aufgefunden hätte.

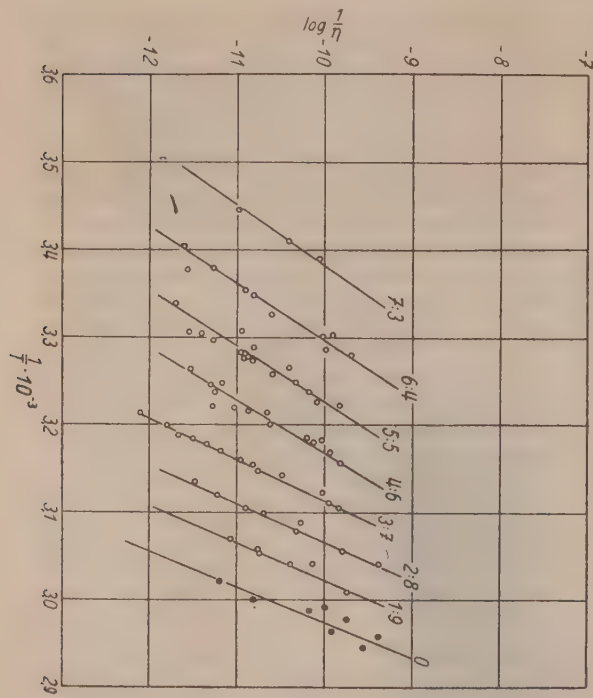
Wir haben nun unsere Untersuchungen über Sulfonamidharze fortgesetzt, da diese Harze — wie bereits erwähnt wurde — offensichtlich zu Gläsern erstarrte Schmelzen von Gemischen der Sulfosäureamide und ihrer trimeren Methylenverbindungen, also binäre Systeme sind; und gerade binäre Systeme dürften für Modelluntersuchungen geschilderter Art ganz besonders geeignet sein, da sie relativ einfache Fälle darstellen. Während in der I. Mitteilung über Harze aus Schiff'schen Basen das System p-Toluolsulfosäureamid — Methylen-p-Toluolsulfosäureamid näher erforscht wurde, haben wir nunmehr die rheologischen Verhältnisse der Systeme o-Toluolsulfosäureamid-Methylen-p-Toluolsulfosäureamid und Benzolsulfosäureamid—Methylen-p-Toluolsulfosäureamid untersucht. Leider war es uns noch nicht möglich, auch die Schmelzdiagramme dieser Systeme zu messen, was mit Hinblick auf die eben angestellten Betrachtungen von nicht geringer Bedeutung gewesen wäre. Indessen verfügten wir noch nicht über eine Einrichtung, die eine exakte Bestimmung der Auftaupunkte ermöglicht hätte. Die Erstarrungspunkte, die im allgemeinen leichter zu bestimmen sind und auch sicherere Resultate liefern, konnten uns aber nicht als Kriterium dienen, da die Schmelzen eben sehr leicht zur Unterkühlung zu bringen sind und dann Harze bilden. Es wird sich aber nachher zeigen, daß unsere Ergebnisse über die Viskositätsverhältnisse bei den Sulfonamidharzen so beschaffen sind, daß sie bereits ohne genauere Kenntnis der Zustandsdiagramme im obigen Sinne diskutiert werden können.

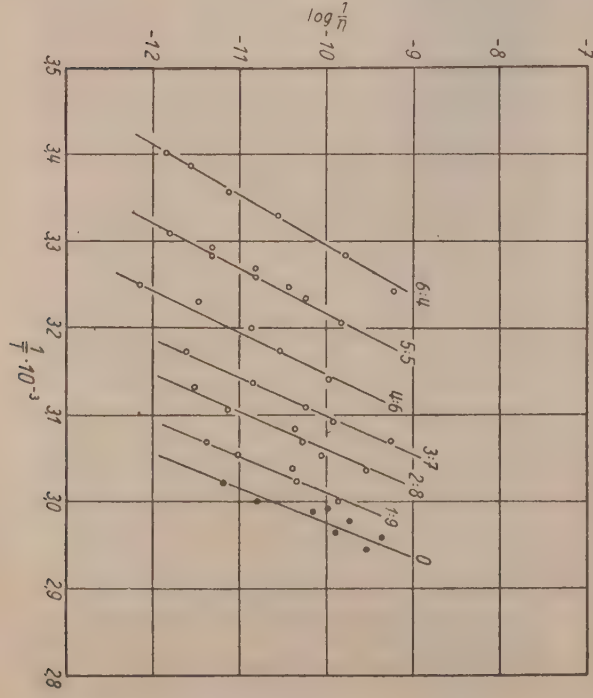
Wir versuchten auch, die Systeme Benzolsulfosäureamid—Methylenbenzolsulfosäureamid und o-Toluolsulfosäureamid—Methylen-o-Toluolsulfosäureamid zu messen; doch ist es uns in diesen beiden Fällen nicht gelungen, durch Zusammenschmelzen der betreffenden Sulfosäureamide mit ihren Methylenverbindungen Harze zu erhalten. Gleichgültig, in welchem Molverhältnis wir die beiden Komponenten zusammenbrachten, erstarrten die Schmelzen der Gemenge stets kristallin. Da nun aber bei der Reaktion von Benzolsulfosäureamid oder o-Toluolsulfosäureamid mit Paraform in der Schmelze ohne weiteres klare und praktisch farblose Harze gewonnen werden können, haben wir die Frage, ob die Methylenverbindungen die einzigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Sulfosäureamide sind, von neuem untersucht. Wir haben dabei mit der Möglichkeit gerechnet, daß vielleicht jeweils eine geringe Menge einer Methylolverbindung gebildet wird, die mit sich selbst unter Bildung eines ätherartigen Kondensates reagieren oder aber mit noch unverändertem Sulfosäureamid eine Kernkondensation eingehen könnte. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion auch teilweise in alkalischem Medium ausgeführt, unter welchen Bedingungen bekanntlich die Entstehung von Methylolverbindungen im allgemeinen vorherrschend ist, wie die Bildung der Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harze lehrt[7]). Es gelang aber nicht, aus den Reaktionsprodukten der Sulfosäureamide mit Formaldehyd andere, definierte Verbindungen zu isolieren. Einzig bei der Kondensation in alkalischer Lösung unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator wurde ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln völlig unlösliches Produkt erhalten, das unter Zersetzung weit über 200° schmolz. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug etwa 25 Proz. des angewendeten Sulfosäureamids. Die Verbindung konnte bislang nicht näher identifiziert werden, ist aber sicherlich in den normalen Sulfonamidharzen nicht enthalten. Mit heißem Eisessig geht sie langsam in Lösung, wobei offensichtlich eine Veränderung eintritt; denn beim Einengen der Lösung wird diese honiggelb und viskos. Nach mehrwöchigem Stehen werden Kristalle ausgeschieden, die wahrscheinlich ein unreines Sulfosäureamid darstellen.

[5]) Vgl. dazu die Ausführungen in: R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), 47ff. und 56ff.

[6]) G. Tammann und E. Pillsbury, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 243 (1928).

[7]) R. E. Vogel, Kunststoffe **31**, 309 (1941).





Da sich also keine weiteren Reaktionsprodukte isolieren ließen, von denen man sagen könnte, daß sie wesentliche Bestandteile der Sulfonamidharze sind, haben wir die Spektren der Lösungen der Sulfosäureamide, ihrer Methylenverbindungen und der Harze gemessen, um auf diese Weise selbst geringe Mengen eventuell vorhandener weiterer Reaktionsprodukte zu erkennen, die auf andere Weise von uns nicht nachgewiesen werden konnten. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

III. Experimentelles und Versuchsergebnisse.

Die für die Herstellung der Harze verwendeten, technischen Sulfosäureamide wurden zur Reinigung je nach Bedarf mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert. Benzolsulfosäureamid schmolz bei 156°, o-Toluolsulfosäureamid bei 153° und p-Toluolsulfosäureamid bei 137° C. Zur Darstellung von Methylen-p-Toluolsulfosäureamid wurde in die Schmelze von p-Toluolsulfosäureamid Paraform eingetragen, wobei ein geringer Überschuß in Anwendung kam, um die Reaktion möglichst vollständig verlaufen zu lassen. Das glasartig oder partiell kristallin erstarrte Reaktionsgut wurde in siedendem Alkohol gelöst, aus dem die Methylenverbindung in feinen, farblosen Nädelchen kristallisierte (Sm 168—169°).

Die rheologischen Messungen wurden mit dem Konsistometer von Höppler ausgeführt, auf dessen genauere Beschreibung wir verzichten können, da F. Höppler inzwischen wiederholt über seinen Apparat und die damit durchgeführten Ermittlungen von Fließkurven und dergleichen in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet hat[8]).

Wir benutzten bei den Messungen die Versuchsanordnung II, bei der kleine Meßnäpfchen verwendet werden, die — nachdem sie mit dem betreffenden Harz gefüllt sind — in die Meßbehälter geschoben werden. Diese werden in das Konsistometer eingeführt. Die Schubspannung wurde mittels der Flächenstäbe auf das Material ausgeübt. Beobachtet wurden die Zeiten für Meßstrecken von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ cm bei verschiedenen Belastungen und Temperaturen. Für jede Belastung wurden im Durchschnitt 10 bis 15 Zeitmessungen vorgenommen, aus denen dann der Mittelwert gebildet wurde. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Zeiten nach jedesmaliger Änderung der Belastung auch konstant waren, bevor sie notiert wurden. Aus den erhaltenen

[8]) Vgl. z. B. F. Höppler, Kolloid-Z. 97, 154 (1941).

Werten wurden die Fließgeschwindigkeiten errechnet. Die Fließkurven (Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit v von der Schubspannung τ) waren Geraden, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gingen. Die untersuchten Harze zeigen daher reinviskoses Fließen, und ihre Viskosität ist in dem betrachteten Temperaturbereich unabhängig von der Schubspannung.

Die Sulfonamidharze wurden wiederum durch Zusammenschmelzen der Sulfosäureamide mit Methylen-p-Toluolsulfosäureamid in verschiedenem Molverhältnis bei 174° C im Ölbad gewonnen, wobei die Schmelzen jeweils ca. 3 Stunden getempert und dann sofort in die Meßnäpfchen eingegossen wurden. Es zeigte sich, daß man auch beim System o-Toluolsulfosäureamid—Methylen-p-Toluolsulfosäureamid — ausgehend von reinem Methylen-p-Toluolsulfosäureamid — bis zu Gemengen, die 7 Mole des Sulfosäureamids je 3 Mole der Methylenverbindung enthalten, zu Harzen gelangen kann, während man bei Gemischen aus Benzolsulfosäureamid und Methylen-p-Toluolsulfosäureamid nur bis zu einem Zusatz von 6 Molen Sulfosäureamid je 4 Mole der Methylenverbindung Harze erhält. Enthalten die Gemische mehr Sulfosäureamid als diesen Molverhältnissen entspricht, so kristallisieren die Schmelzen, und zwar vermutlich partiell.

Von den Änderungen der Viskosität der Harze erhält man ein anschauliches Bild, wenn man die Temperaturfunktionen der Viskosität für die Harze verschiedenen Molverhältnisses bei beiden Systemen einander gegenüberstellt, wie es in Fig. 1 (System: o-Toluolsulfosäureamid—Methylen-p-Toluolsulfosäureamid) und Fig. 2 (System: Benzolsulfosäureamid — Methylen-p-Toluolsulfosäureamid) geschehen ist. Auf der Ordinate ist log $1/\eta$ aufgetragen, während auf der Abszisse die Werte für $1/T$ zu finden sind. In dem hier betrachteten, relativ geringen Temperaturintervall besteht in allen Fällen eine lineare Abhängigkeit zwischen log $1/\eta$ und $1/T$, so daß also die Beziehung von Andrade und Sheppard erfüllt ist. Wie im System p-Toluolsulfosäureamid—Methylen-p-Toluolsulfosäureamid sind auch in diesen Fällen die Harze bei gleichen Temperaturen um so niederviskoser, je mehr Sulfosäureamid sie enthalten. Am härtesten sind die Harze aus reinem Methylen-p-Toluolsulfosäureamid, das wir inzwischen auch in den Glaszustand überführen konnten (Kurven 0).

Um zu sehen, inwieweit sich die Harze der einzelnen Systeme bezüglich ihrer Viskosität in quantitativer Hinsicht unterscheiden, haben wir die log $1/\eta$—$1/T$-Kurven extrapoliert und aus den graphischen Darstellungen die Viskositäten für $1/T$ = 3,0, 3,1; 3,2, 3,3 und 3,4 · 10^{-3} entnommen, wobei die in der 1. Mitteilung über Sulfonamidharze mitgeteilten Werte des Systems p-Toluolsulfosäureamid — Methylen-p-Toluolsulfosäureamid ebenfalls berücksichtigt wurden. Trägt man log η gegen das Molverhältnis für die einzelnen Temperaturen auf, so erhält man die Kurven der Fig. 3. Die Tabelle I bringt das dazu gehörende Zahlenmaterial[9]).

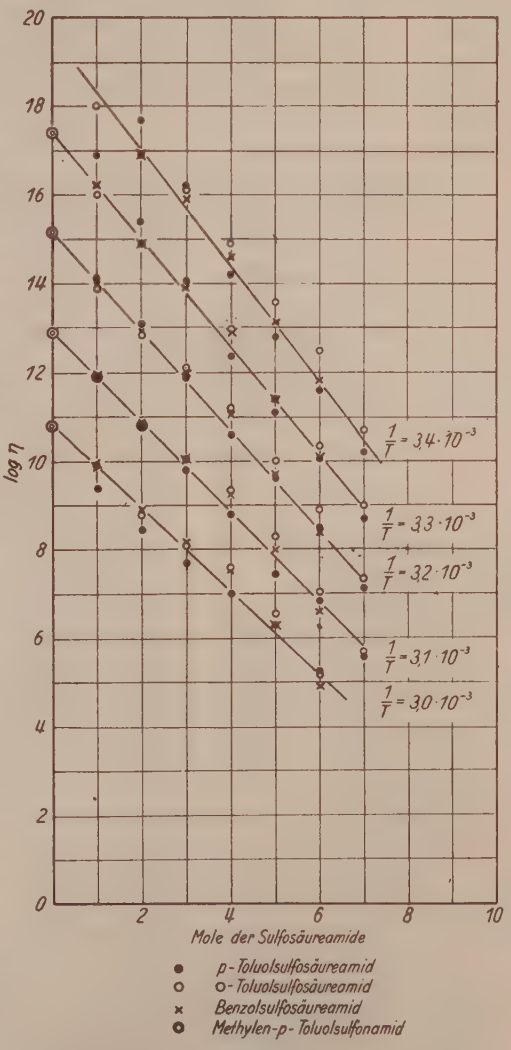


Fig. 3

[9]) Bei der abermaligen Messung der Viskositäten der p-Toluolsulfonamidharze mit dem Molverhältnis 1:9 ergab sich, daß die in unserer 1. Mitteilung angegebenen Werte etwas korrigiert werden mußten, was

Tabelle I.

$1/T \cdot 10^3$	Molverhältnis MV	o-Toluolsulfosäureamid-Methylen-p-Toluolsulfosäureamid log η	p-Toluolsulfosäureamid-Methylen-p-Toluolsulfosäureamid log η	Benzolsulfosäureamid-Methylen-p-Toluolsulfosäureamid log η
3,0	Methylenverbindung	10,76	10,76	10,76
	1 : 9	9,43	9,86	9,90
	2 : 8	8,45	8,80	8,94
	3 : 7	7,69	8,06	8,15
	4 : 6	7,00	7,55	7,48
	5 : 5	6,31	6,54	6,30
	6 : 4	5,26	5,23	4,94
	7 : 3	—	—	—
3,1	Methylenverbindung	12,86	12,86	12,86
	1 : 9	11,92	11,90	11,95
	2 : 8	10,76	10,83	10,92
	3 : 7	9,80	10,06	10,06
	4 : 6	8,80	9,39	9,25
	5 : 5	7,94	8,29	8,00
	6 : 4	6,85	7,04	6,64
	7 : 3	5,61	5,67	—
3,2	Methylenverbindung	15,16	15,16	15,16
	1 : 9	14,42	13,94	14,00
	2 : 8	13,10	12,85	12,93
	3 : 7	11,93	12,07	12,00
	4 : 6	10,60	11,20	11,04
	5 : 5	9,57	10,04	9,70
	6 : 4	8,45	8,87	8,37
	7 : 3	7,15	7,35	—
3,3	Methylenverbindung	17,37	17,37	17,37
	1 : 9	16,93	15,95	16,20
	2 : 8	15,41	14,90	14,92
	3 : 7	14,05	14,06	13,92
	4 : 6	12,40	13,00	12,94
	5 : 5	11,10	11,08	11,42
	6 : 4	10,05	10,69	10,10
	7 : 3	8,69	9,02	—
3,4	Methylenverbindung	—	—	—
	1 : 9	—	18,00	—
	2 : 8	17,73	16,94	16,87
	3 : 7	16,18	16,06	15,85
	4 : 6	14,20	14,85	14,64
	5 : 5	12,82	13,57	13,14
	6 : 4	11,64	12,50	11,82
	7 : 3	10,20	10,71	—

darauf zurückzuführen ist, daß die seinerzeit untersuchten Harze mit dem Molverhältnis 1:9 etwas zu hoch erhitzt worden sind, wobei sie sich merklich zersetzen und dann niederviskoser werden. Die Herstellung der Sulfonamidharze muß immer sehr sorgfältig überwacht werden. Die Streuungen der Punkte auf den Kurven der Fig. 1 und 2 hängen mit Schwankungen in der Qualität der erzielten Harze zusammen.

Aus der Fig. 3 entnimmt man nun das einigermaßen bemerkenswerte Ergebnis, daß bei gleichen Temperaturen und gleichen Molverhältnissen der Gemische die Viskositäten der Harze der einzelnen Systeme praktisch einander gleich sind. Die Unterschiede der η-Werte sind jedenfalls relativ gering und die Streuungen so beschaffen, daß man keine deutlichen Abweichungen der Harze voneinander daraus ableiten möchte. Es wäre von großem Interesse zu erfahren, ob auch die Viskositäten der Harze aus Benzolsulfosäureamid sowie o-Toluolsulfosäureamid und Formaldehyd mit denen der Harze der bisher gemessenen Systeme praktisch übereinstimmen. Wenn das nämlich der Fall ist, so könnte man mit Gewißheit weitgehende Schlüsse über die Feinstruktur der Sulfonamidharze aus diesen Ergebnissen ziehen. Wie jedoch schon hervorgehoben wurde, ist es uns bisher nicht gelungen, Benzolsulfonamid- und o-Toluolsulfonamidharze mit bestimmtem Molverhältnis durch Zusammenschmelzen der Sulfonamide mit ihren trimeren Methylenverbindungen herzustellen, eine Erscheinung, die von uns noch weiterhin zu untersuchen ist.

Immerhin möchten wir die folgende Deutung der Versuchsergebnisse geben: Nach den Erscheinungen, die man bei der Bildung der Sulfonamidharze beobachtet, möchte man der Ansicht sein, daß die Harzbildung im wesentlichen darauf beruht, daß die Methylensulfosäureamide sehr leicht an ihrer Kristallisation gehindert werden können; und ganz offensichtlich wirken beigemengte Sulfosäureamide in diesem Sinne. Da man das trimere Methylenanilin, dessen Konstitution derjenigen der Methylensulfosäureamide entspricht[10]), aus seiner Schmelze stets kristallisiert erhält, und auch Benzamid — wie wir fanden — beim Behandeln mit Paraform bei höherer Temperatur keine Harze bildet, darf wohl weiterhin angenommen werden, daß die SO_2-Gruppen in den Methylensulfosäureamiden diejenigen Atomgruppierungen sind, die der Kristallisation dieser Verbindungen hindernd im Wege stehen. Eine „Verdünnung" des Methylensulfosäureamids durch ein Sulfosäureamid wird diese Kristallisationsbehinderung nur fördern. Nur unter dieser Annahme kann man unseres Erachtens verstehen, weshalb die rheologischen Verhältnisse bei den hier untersuchten Sulfonamidharzen von akzessorischen Gruppen in den verwendeten Sulfosäureamiden auch in quantitativer Hinsicht praktisch unabhängig sind. Wir möchten weiterhin der Ansicht sein, daß nur diese Vorstellungen erklären können,

[10]) Beide Verbindungen sind symmetrische Hexahydrotriazine.

weshalb offenbar keine Beziehungen vorhanden sind zwischen dem rheologischen Verhalten der Harze und den Schmelzdiagrammen der jeweils untersuchten Systeme; denn obwohl wir diese nicht kennen, darf wohl angenommen werden, daß sie in qualitativer Hinsicht übereinstimmen werden, während quantitative Unterschiede sicherlich gefunden würden, besonders wenn man in der Lage wäre, das Diagramm des Systems p-Toluolsulfosäureamid — Methylen- p- Toluolsulfosäureamid mit den Zustandsbildern der Systeme Benzolsulfosäureamid — Methylen-p-Toluolsulfosäureamid bzw. o-Toluolsulfosäureamid—Methylen-p-Toluolsulfosäureamid zu vergleichen. Der Schmelzpunkt von p-Toluolsulfosäureamid liegt nämlich bei 137° C, während Benzolsulfosäureamid und o-Tuluolsulfosäureamid bei 154 bzw. 156° C schmelzen; und es ist unseres Erachtens gerade bemerkenswert, daß die Viskositäten der p-Toluolsulfonamidharze mit denen der gemischten Harze aus Benzol- bzw. o-Toluolsulfosäureamid und Methylen-p-Toluolsulfosäureamid praktisch übereinstimmen, gleiche Temperatur und gleiches Molverhältnis der Gemische vorausgesetzt.

So darf als wahrscheinlich gelten, daß die Harzbildung der Gemische von Sulfosäureamiden mit Methylensulfosäureamiden vorwiegend durch die SO_2-Gruppen der Methylenverbindungen hervorgerufen wird; und — was die Struktur der Harze anlangt — so darf man sich vielleicht vorstellen, daß die Methylenverbindungen lockere, strukturlose Molekülgruppen bilden, zwischen denen sich Moleküle oder Molekülverbände der Sulfosäureamide regellos befinden, die vermöge ihrer SO_2-Gruppen wiederum in Wechselwirkung zu den Molekülgruppen der Methylenverbindungen treten. Diese Deutung der Verhältnisse entspricht der Geltheorie des Harzzustandes[11]). Sie erklärt auch die Tatsache, daß man Harze gleicher Viskosität erhält, gleichgültig, welches Sulfosäureamid man der betreffenden Methylenverbindung zugesetzt hat, und macht auch die Abnahme der Viskosität mit steigendem Zusatz an Sulfosäureamid zu der Methylenverbindung verständlich; denn das beigemengte Sulfosäureamid wird den Zusammenhalt der Molekülgruppen der Methylenverbindung verringern.

Die Abbildungen I bis IV der Fig. 4 geben unsere Vorstellungen schematisch wieder. Die Methylenverbindungen der Sulfosäureamide besitzen 3 SO_2-Gruppen je Molekül, können also mit Hinblick auf die hier erörterten Betrachtungen als „trifunktionell" angesehen werden.

[11]) Vgl. Fußnote 5.

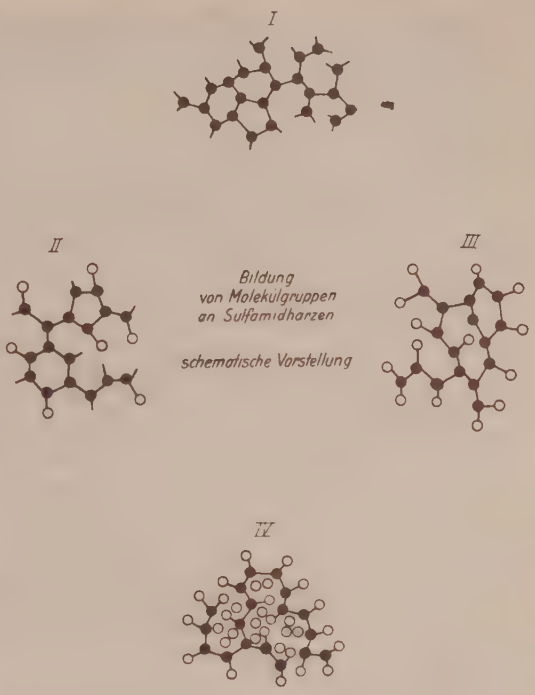


Fig. 4

Fig. 4, I zeigt, wie die Molekeln der Methylenverbindungen (gefüllte Kreise) untereinander durch koordinative Bindung zu völlig regellosen Molekülverbänden zusammengetreten sind, von denen man weiterhin annehmen darf, daß sie dreidimensionalen Bau haben werden. Fig. 4, II gibt ein solches Molekülassoziat wieder, dessen „freie" Sulfogruppen zum Teil durch unifunktionelle Moleküle eines zugesetzten Sulfosäureamids (offene Kreise) abgeschirmt sind, während in Fig. 4, III eine vollkommene „Absättigung" eines solchen Molekülaggregates angenommen ist. Diese schematische Vorstellung steht aber insofern im Widerspruch zum Experiment, als man bis zu maximal 7 Molen Sulfosäureamid je 3 Mole der Methylenverbindung Harze erhalten kann, so daß also viel mehr Sulfosäureamid in einem solchen Harz enthalten ist, als zur Abschirmung der SO_2-Gruppen in den Molekülverbänden der Methylenverbindungen erforderlich ist. Doch steht der Annahme, daß in das Volumen der Molekülgruppen — wie die Fig. 4, IV zeigt — noch weitere Mengen an Sulfosäureamid regellos eingelagert werden können, nichts im Wege. Erst wenn kein Sulfosäureamid mehr aufgenommen werden

kann, tritt dessen Kristallisation bei größeren Überschüssen ein. Solche Produkte bestehen vermutlich aus einem Harz, das von einem Kristallkonglomerat durchsetzt ist.

IV. Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Aufklärung der Konstitution und der Struktur der Sulfonamidharze. Es wurde gefunden, daß die Schmelzen der Gemische von p-Toluol- und o-Toluol- sowie Benzolsulfosäureamid mit Methylen-p-Toluolsulfosäureamid leicht in den Glaszustand zu überführen sind. Die so erhaltenen Harze zeigen gleiche Viskosität, gleiche Temperatur und gleiches Molverhältnis der Komponenten vorausgesetzt. Es wird angenommen, daß die Harzbildung auf die Sulfogruppen zurückzuführen ist. Es wird eine Vorstellung über die Feinstruktur der Sulfonamidharze entwickelt.

* * *

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt, die L. Steinke ein Stipendium gewährte, wofür wir verbindlichst danken. Unser Dank gilt auch der I. G.-Farbenindustrie, die uns die Sulfosäureamide freundlichst zur Verfügung stellte, sowie der Mitteldeutschen Spinnhütte G. m. b. H., die uns durch Überlassung eines Ultrathermostaten behilflich war. Dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Herrn Professor Dr. A. Koch, danken wir für sein wohlwollendes Interesse an unserer Untersuchung.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen.

Von A. Dietzel (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 17. Juni 1942)

Einleitung.

Über die Messung der Oberflächenspannung von geschmolzenen Gläsern oder Emails liegen eine Reihe beachtenswerter Untersuchungen vor[1]); sie hatten das Ziel, teils geeignete Verfahren zur Messung ausfindig zu machen, teils aber auch den Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Oberflächenspannung zu bestimmen. Trotzdem war die Bedeutung dieser physikalischen Größe in ihrer praktischen Auswirkung bisher nur wenig beachtet worden, obwohl sie z. B. beim Problem der borfreien Emaillierung geradezu entscheidend ist. In einer kürzlichen Veröffentlichung[2]) wurde über diese praktischen Fragen im Zusammenhang berichtet. Darüber hinaus vermittelt uns die Oberflächenspannung aber auch theoretisch interessante Einblicke in den strukturellen Aufbau der Schmelzoberfläche, worüber im folgenden berichtet sei.

Ursache der Oberflächenspannung.

Ehe wir auf strukturelle Zusammenhänge eingehen, wollen wir kurz diejenigen Kräfte und ihre Wirkung betrachten, die die Oberflächenspannung hervorrufen.

Ein Teilchen (Molekül oder Ion) ist im Innern einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers allseitig von anderen Teilchen umgeben, an der Oberfläche dagegen auf einer Seite nicht; im letzteren Falle herrscht also eine Kraft vor, die das Teilchen von der Oberfläche weg in den Körper hineinzieht. Diese Kraft ist um so größer, je größer die anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen sind.

An der Oberfläche der Flüssigkeit oder des festen Körpers werden deshalb gewisse Veränderungen vor sich gehen, die alle darauf abzielen, die Summe der auf die Oberflächenteilchen einseitig wirkenden Kräfte zu verringern. Dies kann dadurch geschehen, daß die Zahl der Oberflächenteilchen verringert wird; eine Flüssigkeit im freien Raume ist deshalb bestrebt, die Oberfläche so klein wie möglich zu gestalten, d. h. Kugelform anzunehmen; ein fester Körper in Pulverform, also mit großer Oberfläche, sucht diese durch Kornwachstum zu verkleinern, wie G. F. Hüttig[3]) im Rahmen seiner Untersuchungen über Frittungsvorgänge anschaulich zeigte. Neben der Änderung der Oberflächengestalt wird aber meist noch ein struktureller Umbau der Oberflächenteilchen eintreten derart, daß die nach

[1]) A. E. Badger, C. W. Parmelee und A. C. Williams, J. Amer. ceram. Soc. **20**, 325 (1937); C. W. Parmelee, K. C. Lyon und C. G. Harman, Univ. Illin. Bull. **36**, Nr. 81 (1939); G. Keppeler, J. Soc. Glass Techn. **21**, 53 (1937); G. Keppeler und A. Albrecht, Glastechn. Ber. **18**, 201 (1940); C. L. Babcock, J. Amer. ceram. Soc. **23**, 12 (1940).

[2]) A. Dietzel, Sprechsaal **75**, 82 (1942).

[3]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941), besonders 294.

innen gerichteten Anziehungskräfte selbst verringert werden. So nimmt z. B. sogar ein Kristall im Gleichgewicht mit seinem Dampf oder seiner gesättigten Lösung allmählich eine solche Form an, daß seine freie Oberflächenenergie am kleinsten ist; schließlich können nur Flächen mit relativ kleiner Oberflächenspannung an der Begrenzung eines Kristalls teilnehmen[4]). Ferner können diese Kräfte durch Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht verringert werden, indem bei Gemischen der Stoff mit der geringeren Oberflächenspannung, d. h. z. B. mit den schwächeren polaren Gruppen, an der Oberfläche angereichert wird, oder aber dadurch, daß Fremdstoffe adsorbiert werden.

In diesem Zusammenhang verdient noch eine entgegengerichtete Betrachtungsweise von W. D. Harkins und Mitarbeitern[5]) Beachtung. Anstatt die nach innen gerichteten, kann man auch die nach außen gerichteten Kräfte betrachten. Dies ist besonders dann anschaulich, wenn man gestreckte Moleküle mit endständigen Gruppen verschiedener Polarität vor sich hat. So werden z. B. bei aliphatischen Säuren die stärker polaren —COOH-Gruppen nach innen gezogen, während die CH_3-Gruppen nach außen gerichtet sind[6]). In diesem Fall werden also zwar nicht die nach innen, aber die nach außen wirksamen Kräfte verringert. Nach Harkins ordnen sich die Moleküle in der Oberfläche einer Flüssigkeit so an, daß die am wenigsten aktiven oder am wenigsten polaren Gruppen gegen die Dampfphase hin ausgerichtet werden, oder allgemeiner: die Oberfläche wird sich stets so verändern, daß der Übergang zur Dampfphase weniger plötzlich gemacht wird.

Wir werden sehen, daß die verschiedenen erwähnten Veränderungen sich auch an der Oberfläche von Glasschmelzen teilweise abspielen; wir kommen deshalb auf diese Betrachtungen noch zurück.

Koordination an der Schmelzoberfläche.

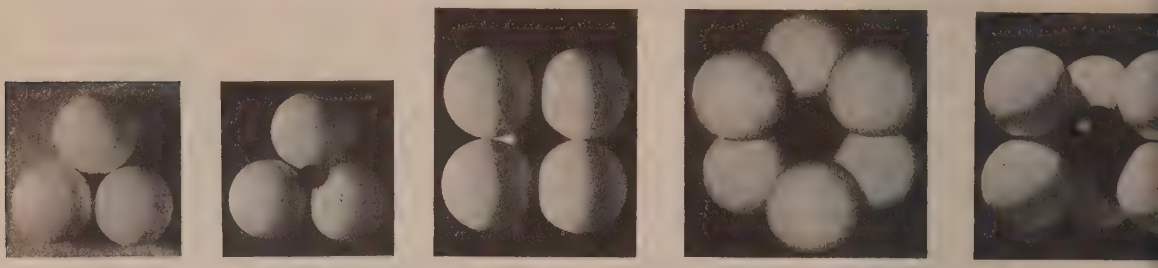
Bei Salz- oder Glasschmelzen wird die Oberfläche von Kationen und Anionen gebildet. Im Innern ist jedes Kation mit einer von Ion zu Ion etwas verschiedenen und ständig wechselnden Zahl von Anionen umgeben und umgekehrt. Man darf trotzdem von einer gewissen Koordinationszahl sprechen, wenn man sie als statistisches Mittel auffaßt. In der Oberfläche müssen diese Koordinationen nun mehr oder weniger unvollständig sein, sofern nicht die Bindungsenergie zwischen Kation und Anionen so groß ist, daß es zur Bildung von Komplexionen kommt; im letzteren Fall ist naturgemäß die Koordination eines zweiten Kations mit den Komplexionen zu betrachten. Die Koordination muß nun wenigstens so weit unvollständig sein, daß das Zentralion, z. B. Na^+ in einer $[NaCl_6]$-Gruppe, frei liegt und an der Oberflächenbildung teilnehmen kann. Je größer aber der Grad der Unvollständigkeit, um so größer sind die nach innen und außen wirkenden Kräfte; der Grad der Unvollständigkeit der Koordinationen wird also auf der anderen Seite auch so klein wie nur möglich sein müssen. An einigen typischen Koordinationen wollen wir dies näher betrachten, wobei unter dem Grad der Unvollständigkeit, den wir mit f bezeichnen, das Verhältnis von fehlenden Liganden zur Gesamtzahl an Liganden in der vollständigen Koordination verstanden sei.

Beginnen wir mit einer Dreier-Koordination $[RX_3]$. Die Baugruppen sind im allgemeinen planar. Das Kraftfeld nach außen ist hier besonders klein, wenn sich die Gruppe parallel zur Oberfläche anordnet (Fig. 1a). f ist hier Null. Eine Trennung dieser Gruppe dürfte im allgemeinen nicht in Frage kommen, da R notwendigerweise klein sein und eine höhere Ladung haben muß; somit sind die R—X-Bindungskräfte erheblich. Man kann also in der Regel mit einem $(RX_3)^{n-}$-Ion rechnen. Die Viererkoordination $[RX_4]$ ist vielfach ebenfalls so fest, daß man sie, wie z. B. beim $(SO_4)^{2-}$, als Komplexion annehmen darf, das an der Oberfläche vollständig erhalten bleibt. Bei unseren Silikaten dürfte es jedoch wegen der gegenüber $[SO_4]$ geringeren Festigkeit der $[SiO_4]$-Gruppe und wegen des erheblichen Überschusses an SiO_2, also wegen der Vernetzung der Struktur, notwendigerweise wenigstens teilweise dazu kommen, daß die $[SiO_4]$-Tetraeder aufgerissen sind und an der Oberfläche in unvollständiger Koordination vorliegen. Erst recht gilt dies für $[AlO_4]$-Tetraeder mit ihrer noch geringeren Festigkeit. Man wird also bei SiO_2 neben vollständigen Tetraedern auch solche finden, denen die eine Ecke fehlt, und dies erst recht bei Al_2O_3 (Fig. 1b). Für $[RO_4]$ ist also $f < 1/4$. Bei der Sechserkoordination $[RX_6]$ wird es wegen der bereits merklich schwächeren Bindungskräfte immer zu unvollständigen Koordinationen kommen. Wenn wir im Oktaeder eine Ecke entfernen, so liegt das zentrale Ion bereits

[4]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes 2. Auflage (Leipzig—Berlin 1923), 542; G. Wulff, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901); H. Hilton, Zbl. Mineral. **1901**, 753.

[5]) F. H. Brown, E. C. H. Davies und King, J. Amer. chem. Soc. **39**, 354, 541 (1917); **41**, 970 (1919). Siehe auch Langmuir, ebenda **39**, 1848 (1917).

[6]) Th. Schoon, Z. Elektrochem. **44**, 498 (1938).



a RX_3 | b RX_3X | c RX_5X | d RX_7X | e RX_6X_2

Fig. 1a—e. Modelle zur Veranschaulichung der unvollständigen Kationenkoordinationen an der Schmelzoberfläche. Aufsicht senkrecht zur Oberfläche.

a) RX_3-Gruppe, vollständig,
b) RX_4-Gruppe, 1 X fehlt,
c) RX_6, 1 X fehlt,
d) RX_8, bei dem 1 X fehlt: das Kation liegt nicht frei, sondern wird noch teilweise von Anionen überdeckt,
e) RX_8 mit 2 fehlenden X.

frei und kann sich an der Oberflächenbildung beteiligen. In diesem Fall ist $f = {}^1/_6$ (Fig. 1c); dies würde vergleichsweise der Ionenanordnung in einer (100)-Ebene im kubischen Gitter entsprechen. Nun ist aber zu berücksichtigen, daß in der Schmelze die Ionen in dauernder heftiger Bewegung sind; es wird also dazu kommen, daß neben $[RX_5]$-Gruppen vereinzelt auch $[RX_4]$-Rümpfe in der Oberfläche vorhanden sind. Es wird also zu setzen sein ${}^1/_6 < f < {}^2/_6$. Schließlich sei noch die $[RX_8]$-Anordnung betrachtet. Entfernt man hier ein X (Fig. 1d), so liegt das zentrale R-Ion noch nicht so weit frei, daß es sich vollständig an der Oberflächenbildung beteiligen könnte. Dies ist aber der Fall, wenn zwei X fehlen; $f = {}^2/_8$ (Fig. 1e). Auch im Hinblick auf die noch schwächeren Bindungskräfte werden hier die Koordinationen, bei denen 2 Liganden fehlen, häufiger sein, als diejenigen mit nur einer Fehlstelle.

Stellen wir die Ergebnisse dieser Überlegung zusammen, so ergibt sich:

Koordination:	RX_3	RX_4	RX_6	RX_8
$f\sim$	0	$< 0{,}25$	$> 0{,}17$ $< 0{,}33$	$> 0{,}13$ $< 0{,}25$

Mit Ausnahme der Dreierkoordination scheint also der Grad der Unvollständigkeit einer Koordination in der Oberfläche in erster Näherung unabhängig von der Koordinationszahl, nämlich im Mittel etwa 0,20 zu sein. Wir kommen im nächsten Abschnitt hierauf zurück.

Oberflächenspannung von Salzen und Salzschmelzen.

Bei den folgenden Betrachtungen wollen wir ausgehen von solchen einfachen Systemen, bei denen die Struktur genau bekannt ist und sich die interionischen Kräfte genügend sicher berechnen lassen, nämlich von Kristallen mit kubischem Gitteraufbau. Da wir an den zu wählenden Beispielen gleichzeitig die Veränderungen beim Übergang zur Schmelze verfolgen wollen, beschränkt sich die Auswahl praktisch nur auf die Alkalihalogenide. Für einige dieser Verbindungen haben M. Born[7]) und J. E. Lennard-Jones und P. A. Taylor[8]) die Oberflächenspannung σ in folgender Weise berechnet.

Man denkt sich durch den Kristall, z. B. NaCl, in irgendeiner Richtung eine Ebene gelegt und entfernt die Kristallstücke zu beiden Seiten dieser Trennungsebene langsam voneinander. Die hierfür erforderliche Energie E wird dazu verbraucht, zwei neue Oberflächen F zu schaffen. Es ist also $\sigma = E/2F$. Als maßgebliche Größe ist dabei also die Gitterenergie zu betrachten. Lennard-Jones und Taylor kamen für eine Trennung kubischer Kristalle parallel zur (100)-Ebene zu einer Beziehung der Form

$$\sigma_{(100)} = -\frac{1}{4a^2}\left(\frac{2\cdot e\cdot S_1}{a} + S_2 p_{KK} + S_3 p_{AA} + 2S_4 p_{KA}\right),$$

wobei a der Abstand Kation—Anion und p Glieder sind, in denen vor allem die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte, die Born'schen Abstoßungskoeffizienten n (für Elemente der Neonreihe = 11, der Argonreihe = 9) und im Nenner der Ionenabstand in der $(n-1)$ten Potenz vorkommen; die Indizes von p bedeuten, daß hierbei die Kräfte berücksichtigt sind, die zwischen einem betrachteten Kation K und allen umgebenden Kationen (KK) bzw. zwischen einem Kation K

[7]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 2. Auflage (Leipzig und Berlin 1923).
[8]) J. E. Lennard-Jones und P. A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **109**, 476 (1925), besonders 495.

und allen umgebenden Anionen (KA) usw. wirksam sind. Die Faktoren S berücksichtigen die Abstände der verschiedenen „Schalen" von Ionen um das jeweils zu betrachtende Ion. Analog wurde auch die Trennungsarbeit für eine (011)-Ebene berechnet. Die Ergebnisse[9]) waren die folgenden Werte für die Oberflächenenergie (in Erg/cm²):

	(100)-Ebene		(011)-Ebene	
	F⁻	Cl⁻	F⁻	Cl⁻
Na⁺	304	96	784	350
K⁺	180	76,6	489	260

Diese Werte wollen wir mit denjenigen vergleichen, die an den entsprechenden Schmelzen gemessen wurden. Für kristallisiertes KCl ergab die Rechnung

$\sigma_{(100)} = 76{,}6$ Erg/cm² für die (100)-Ebene,
$\sigma_{(100)} = 260$ Erg/cm² für die (011)-Ebene.

Als Ionenabstand a wurde dabei der Wert 3,14 Å eingesetzt. Nun wissen wir aus röntgenographischen Untersuchungen von K. Lark-Horovitz und E. P. Miller[10]), daß der mittlere Ionenabstand bei KCl in der Schmelze 3,3 Å beträgt. Könnten wir den Kristall soweit erhitzen, daß der Ionenabstand = 3,3 Å wäre, so würden sich die obigen Oberflächenenergien ermäßigen auf $\sigma'_{(100)} = 70$ Erg/cm², $\sigma'_{(011)} = 225$ Erg/cm². Wir vergleichen nun hiermit die experimentellen Ergebnisse von F. M. Jaeger[11, 12]). Die Messung an einer KCl-Schmelze ergab dicht oberhalb des Schmelzpunktes $\sigma = 96$ Erg/cm². Dieser Wert liegt zwischen dem für die (100)- und (011)-Ebene. Da nun in der (100)-Ebene $[KCl_5]$-Koordinationen vorliegen ($f = 1/6$), in der (011)-Ebene $[KCl_4]$-Koordinationen ($f = 2/6$), so muß man also folgern, daß ein Gemisch dieser Koordinationen in der Oberfläche vorhanden ist; nimmt man an, daß sich die Oberflächenenergie der Schmelze additiv aus den Beträgen der beiden Koordinationen zusammensetzt, so sind als statistisches Mittel 80 Proz. $[KCl_5]$- und 20 Proz. $[KCl_4]$-Gruppen vorhanden und demnach ist $f = 0{,}20$ in guter Übereinstimmung mit den vorangehenden Überlegungen. Analog seien die von Lennard-Jones und Taylor berechneten, jedoch mit Rücksicht auf die Ionenabstandsvergrößerung in der Schmelze entsprechend verkleinerten σ-Werte für die anderen kristallisierten Alkalihalogenide mit denen der Schmelze verglichen.

	Oberflächenspannungen der Oberflächenebene (100)	(011)	Schmelze
NaCl	87	300	112
NaF	270	670	205
KF	130	380	145

Bei NaCl würde der Oberflächenspannung der Schmelze ein Gemisch von 85 Proz. $[NaCl_5]$- und 15 Proz. $[NaCl_4]$-Koordinationen entsprechen; man sieht, daß hier wegen der gegenüber KCl festeren Bindung zwischen Na und Cl nur 15 Proz. der ungesättigteren Koordination vorhanden sind. Für KF berechnen sich 94 Proz. $[KF_5]$- und nur 6 Proz. $[KF_4]$-Gruppen, d. h. ein mittleres $f = 0{,}18$. Bei NaF liegt der σ-Wert der Schmelze unter dem für die (100)-Ebene berechneten Wert. Es ist vorläufig nicht zu entscheiden, ob hier die Rechnung am Kristall versagt, oder ob ein Fehler in der Messung vorliegt; es ist immerhin auffallend, daß die Fluoride von Li und Na, wie wir sehen werden, gegenüber den übrigen Halogeniden etwas aus der Reihe fallen (siehe Fig. 2).

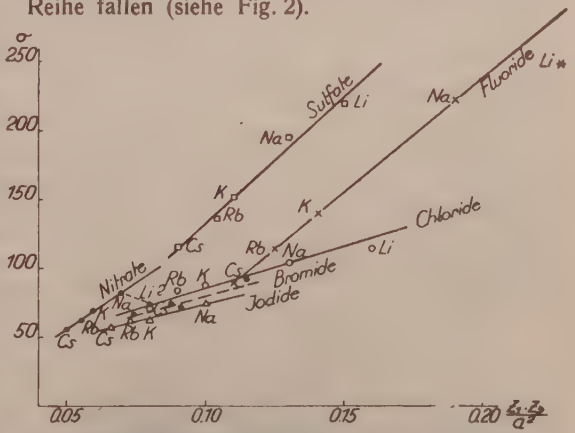


Fig. 2. Oberflächenspannungen σ von Salzschmelzen (900°) in Abhängigkeit von den Anziehungskräften Kation—Anion $z_1 \cdot z_2/a$.

[9]) M. Born hatte nach einem ähnlichen Ansatz, jedoch unter der vereinfachenden Annahme eines einheitlichen, mittleren Abstoßungskoeffizienten $n = 10$ folgende Werte für die kristallisierten Salze erhalten: NaCl $\sigma = 150$, KCl $\sigma = 107$. Die Berechnungsweise von Lennard-Jones darf jedoch die höhere Genauigkeit beanspruchen.

[10]) K. Lark-Horovitz und E. P. Miller, Phys. Rev. **49**, 418 (1936).

[11]) F. M. Jaeger, Z. anorg. allg. Chem. **101**, 1 (1917).

[12]) Lennard-Jones und Taylor selbst haben einen solchen Vergleich ebenfalls schon angestellt, jedoch mit weniger genauen Werten für die Oberflächenspannung der Schmelzen nach Born und Stern (Berl. Ber. **1919**, 901): NaCl:66,5 Erg/cm², KCl:69,3 Erg/cm². Die Übereinstimmung schien besonders beim KCl mit der Berechnung für die (100)-Ebene sehr gut zu sein. Indes können diese Bornschen Daten nicht zuverlässig sein, weil die KCl-Schmelze demnach eine höhere Oberflächenspannung haben würde als NaCl, was in Anbetracht der niedrigeren Gitterenergie von kristallisiertem KCl gegenüber NaCl überraschen würde.

Im ganzen genommen kann man sich also mit Hilfe der gemachten einfachen Annahmen ein wohl annähernd zutreffendes Bild von der Kationenkoordination in der Oberfläche machen.

Vereinfachte Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Strukturdaten.

Born bzw. Lennard-Jones und Taylor haben an einfach gebauten kubischen Kristallen gezeigt, wie man aus kristallchemischen Daten die Oberflächenenergie berechnen kann. Für kompliziertere Gitter ist die Rechnung außerordentlich schwierig und bis jetzt nicht durchgeführt. Man ist deshalb auf andere einfachere Zusammenhänge angewiesen. Geht man von der Beziehung für die Bindungsenergie[13])

$$U = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{a} \cdot A \cdot N$$

aus (n = Born'scher Abstoßungskoeffizient, z = Wertigkeit von Kation und Anion, a = ihr Abstand, e = Elementarladung, A = Madelung'sche Konstante, N = Loschmidt'sche Zahl), so kann man unter Vernachlässigung des Born'schen Abstoßungskoeffizienten und der Konstanten A die Bindungsenergie und damit die Oberflächenenergie proprortional $\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{a}$ setzen. Man kann versuchen, von Salzschmelzen mit einwertigen Ionen (Alkalihalogenide) nun auch die Oberflächenenergie in Abhängigkeit von $\frac{1}{a}$ zu betrachten, wobei man für a wiederum vereinfachend die Summe der bekannten Ionenradien für die kristallisierten Stoffe einsetzt. Tatsächlich bekommt man aber keine allgemeine Beziehung zwischen σ und $1/a$, sondern höchstens für verschiedene Alkalisalzschmelzen mit gleichem Anion. Auch die von B. S. Ellefson und N. W. Taylor[14]) angegebene Abhängigkeit der Oberflächenspannung von a ist in gleichem Maße unbefriedigend.

Die Verhältnisse werden erst recht verwickelt, wenn man von Salzen des Typus AB zu solchen des Typus AB_2 oder A_2B übergeht. Hier läßt sich — beim Kristall und im übertragenen Sinne auch bei Schmelzen — vor allem die Madelung'sche Konstante A nicht mehr vernachlässigen; ist diese beim

CsCl-Gitter = 1,763,
NaCl-Gitter = 1,748,
ZnS-Gitter = 1,639,

und damit kaum verschieden, so ist sie für das CaF_2-Gitter aber = 5,039.

Auch die Darstellung der σ-Werte gegen die Anziehungskräfte $\frac{z_1 \cdot z_2}{a^2}$ ergibt für verschiedene Anionen keine einheitliche Kurve (Fig. 2), wenngleich sich gewisse Zusammenhänge abzeichnen: für je ein bestimmtes Anion liegen die σ-Werte für die verschiedenen Alkali-Ionen auf einer Geraden (nur Li^+ zeigt gelegentlich Abweichungen); die Steigung der Kurven ist erheblich verschieden, und es scheint so, als ob sie mit abnehmender Deformierbarkeit des Anions zunehme. Überraschend ist jedenfalls, daß die Steigung bei Nitraten, Sulfaten und Fluoriden praktisch gleich ist; auffallend ist die Verschiebung der Fluoridlinie.

Eine zum mindesten sehr einfache Beziehung besteht zwischen Oberflächenspannung der Alkali-Halogenide und den Radien der Kationen (Fig. 3).

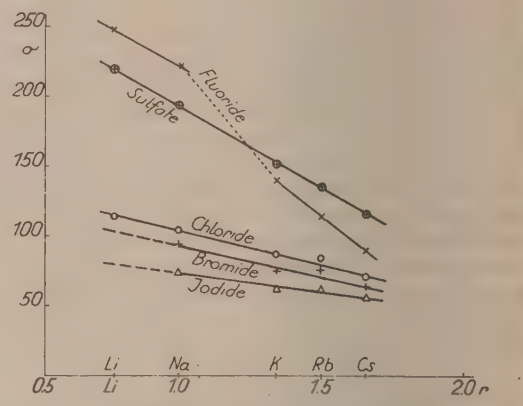


Fig. 3. Oberflächenspannungen σ von Alkali-Salzschmelzen (900°) in Abhängigkeit vom Ionenradius des Alkalimetalls.

Solche vereinfachten Beziehungen können naturgemäß nur einen vorläufigen Behelf darstellen. Sie wurden nur deshalb erwähnt, weil sie wenigstens bei konstantem Anion lineare Beziehungen ergeben und damit auch auf unsere Glasschmelzen, bei denen wir O^{2-} als vorherrschendes Anion betrachten dürfen, übertragen werden können.

Oberflächenspannung von Glasschmelzen.

Eine Betrachtung der Glasschmelzen unter genau demselben Gesichtspunkt wie bei den Salzschmelzen ist durch mehrere Umstände erschwert. Zunächst ist die Zahl der beteiligten Ionenarten nicht auf zwei (wie z. B. bei NaCl) beschränkt; im

[13]) Siehe A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (Leipzig 1931), 54.

[14]) B. S. Ellefson und N. W. Taylor, J. Amer. ceram. Soc. **21**, 193 (1938).

einfachsten Fall, z. B. eines Natronsilikatglases, sind schon wenigstens drei Ionenarten vorhanden (Na^+, Si^{4+}, O^{2-}). Hinzu kommt, daß wir nicht wissen, in welchem Umfang wir mit komplexen $(SiO_4)^{4-}$-Anionen bzw. mit Netzwerk-Bruchstücken $[SiO_4]_n \cdot [SiO_3]$, vielleicht auch SiO_2-Molekülen in der Schmelzoberfläche zu rechnen haben.

Um eine Beziehung zwischen Zusammensetzung bzw. Struktur der Gläser und ihrer Oberflächenspannung aufstellen zu können, wurde von den molaren Wirkungsfaktoren der Oxyde $F\sigma$ ausgegangen. Hierunter ist folgendes zu verstehen. Die Oberfläche einer Schmelze setzt sich zusammen aus den einzelnen Kationenkoordinationen $[NaO_x]$, $[CaO_y]$ usw. Maßgebend ist also nicht der Gehalt an Na_2O, CaO usw., sondern an Molen $\frac{Na_2O}{2}$, CaO usw.; man berechnet also zunächst die Glaszusammensetzungen nach „reduzierten" Molprozenten für die Oxyde R_1O_n. An Hand bekannter Messungen wurde nun festgestellt, daß sich die Oberflächenspannung von Gläsern mit genügender Genauigkeit (im Mittel $\pm$ 1 Proz. des Wertes) additiv aus den Teilbeträgen der einzelnen Oxyde zusammensetzen läßt nach dem Schema:

$$\sigma = p_1 \cdot F_1 + p_2 \cdot F_2 + \ldots,$$

wobei σ die Oberflächenspannung des Glases, p die „reduzierten" Molprozente der einzelnen Oxyde, F deren Wirkungsfaktoren sind. Aus vorhandenen Messungen[15]) wurden also die σ-Werte entnommen und mit Hilfe der Prozentzahlen p die Wirkungsfaktoren $F\sigma$ für eine Reihe von Oxyden errechnet. Diese sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Wirkungsfaktoren $F\sigma$ von je 1 reduziertem Mol-Proz. der Oxyde RO_n hinsichtlich der Oberflächenspannung und Werte für r/z (Ionenradius durch Wertigkeit).

Oxyd von	$F\sigma$	$\frac{r}{z}$
K	0,7	1,33
Na	2,2	0,98
Li	4,0	0,74*)
Ba	4,0	0,72
Pb	—3,4	0,66
Ca	4,7	0,53
Zn	5,0	0,42
Mg	5,8	0,38
Zr	4,7	0,22
Al	3,4	0,19
Ti	2,9	0,16
V	—10	0,12
B	1,5	0,07
Si	3,4	0,10

*) Als Mittel zwischen der Angabe nach V. M. Goldschmidt (0,78) und der Berechnung von Kordes (0,71).

[15]) Siehe Fußnote 1.

Daneben sind — ähnlich wie bei den Salzschmelzen — die Werte für r/z eingetragen, wobei r der Ionenradius der Kationen und z ihre Wertigkeit ist[16]). In Fig. 4 ist die Abhängigkeit von $F\sigma$ von r/z dargestellt. Wie man ersieht, kann man 3 Äste der Kurve unterscheiden, die gebildet werden 1. durch die starken Kationen (Säurebildner), 2. durch mittelstarke Kationen (Li, Erdalkalien), 3. durch schwache Kationen (Na, K). Außerdem fallen zwei Oxyde (PbO, V_2O_5) mit ihren negativen Faktoren vollkommen aus dem Rahmen. Hierauf sei im folgenden im einzelnen eingegangen.

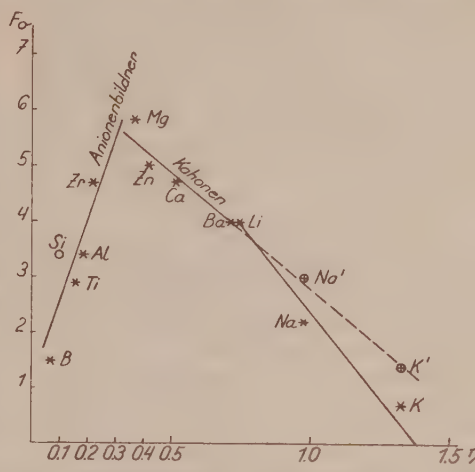


Fig. 4. Wirkungsfaktoren $F\sigma$ verschiedener Oxyde in Gläsern auf deren Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom r/z-Wert der betreffenden Kationen (r Radius, z Wertigkeit).

Anomale Faktoren der starken Kationen.

Während man erwarten sollte, daß die im Glas enthaltenen Kationen die Oberflächenspannung um so mehr erhöhen, je kleiner ihr Radius r bzw. je größer ihre Ladung z ist, sinkt aber die Kurve in Fig. 4 mit abnehmendem Wert r/z im Bereich starker Kationen. Um dies zu verstehen, ist zu bedenken, daß die in der Schmelze vorhandenen Koordinationen $[RO_n]$ um so mehr einer Trennung widerstehen, je höher die Bindungsenergie zwischen Kation und Anion ist; schließlich bleiben die Koordinationen an der

[16]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß diese Darstellung auch für den Einfluß verschiedener Oxyde auf die Zähigkeit eine einfach lineare Abhängigkeit gibt.

Oberfläche überhaupt ganz erhalten und bilden komplexe Anionen. Diese geben dann wegen ihres unverhältnismäßig großen Radius trotz der hohen Feldstärke des darin enthaltenen Kations einen relativ geringen Beitrag zur Oberflächenspannung; ihre Bildung und Beständigkeit in der Oberfläche wird also aus diesem Grunde entsprechend den oben besprochenen Zusammenhängen noch besonders begünstigt.

Um beurteilen zu können, ob und in welchem Maße die in Frage kommenden Kationen zur Bildung komplexer Anionen neigen, sei die Bildungsenergie U an Hand der Beziehung von A. Magnus[17]) berechnet; danach ist für Oxyde

$$U = 2\,p\,(n-2\,s)\,e^2/a,$$

wobei p die Koordinationszahl des Kations, n seine Wertigkeit, s die Abstoßungskonstante (0,92 für $p = 4$; 1,66 für $p = 6$) und a der Ionenabstand ist.

Man erhält (unter Vernachlässigung der Elementarladung e) vergleichsweise

	U	als Anionenkomplex
$[MgO_6]$	−7,5	unbeständig
$[MgO_4]$	+0,6	eben beständig
$[ZrO_6]$	+3,7	beständig
$[TiO_6]$	+4,3	beständig
$[AlO_4]$	+5,2	beständig

Man sieht, daß Mg^{2+} in Sechserkoordination nur als Kation zu betrachten ist, in Viererkoordination dagegen sich als Anionenbildner betätigen kann. In gewöhnlichen Gläsern dürfen wir beide Koordinationen erwarten[18]). Mit diesen Ergebnissen stimmt nun sehr gut überein, daß sich in Fig. 4 in dem Punkt für Mg die zwei Kurvenäste schneiden, von denen wir also den einen den Anionenbildnern, den anderen den reinen Kationen zuweisen dürfen.

Sinn der negativen Faktoren.

Wenn es ein Oxyd gäbe, das in die Glasstruktur eingebaut wird, ohne nach innen und außen irgendwelche Kräfte wirksam werden zu lassen, so müßte dieses Oxyd den Faktor 0 haben. Wenn nun aber sogar negative Faktoren vorkommen, und zwar für Oxyde (PbO, V_2O_5), deren Ionen mit merklichen Kräften gebunden sind, so kann man dies nur so verstehen, daß diese Oxyde offenbar in der Oberfläche angereichert sind. Man hat sich das so vorzustellen, daß Ionen mit stärkeren Bindungskräften von der Oberfläche weg nach innen gezogen werden, und dafür solche Ionen bevorzugt an die Oberfläche kommen, die nur mit schwächeren Kräften nach innen gezogen werden. Beim Pb^{2+} sind zwar die Anziehungskräfte, wie man sie unter Zugrundelegung des bekannten Ionenradius und der Ladung berechnen würde, etwa so groß wie bei Ba^{2+}. Aber es ist zu bedenken, daß das Bleiion stark deformierbar ist und dazu asymmetrische Koordinationen bilden kann; diese werden sich an der Oberfläche so einstellen, daß zwar die parallel zur Oberfläche wirkenden Kräfte erwartungsgemäß groß, aber die senkrecht dazu, also nach innen oder außen wirkenden Kräfte, besonders klein sind. Beim V_2O_5 dürfte der negative Wirkungsfaktor analog damit zusammenhängen, daß das Vanadatanion (im Gegensatz z. B. zum Sulfatanion) ebenfalls deutlich deformierbar ist, wofür z. B. die starke Verschiebung der Absorptionskante durch äußere Felder spricht. Eine Anreicherung solcher Ionen an der Oberfläche bedingt also eine besonders starke Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Die anomalen Faktoren der Alkalien.

Wenn, wie wir gefolgert haben, leicht deformierbare Ionen an der Oberfläche angereichert werden, so ist zu erwarten, daß dies auch für die Alkalien zutrifft, z. B. für Kali, in zweiter Linie auch für Natron. Demnach müßte auch für diese Oxyde der aus der Durchschnittszusammensetzung berechnete Faktor zu klein sein. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein; jedenfalls erklärt sich so zwanglos der abfallende Ast der Kurve in Fig. 4 im Bereich der Alkalien. Nur das schwerer deformierbare Lithium verhält sich durchaus normal, da es sich an die Erdalkalien neben Barium gut anschließt. Hinzu kommt, daß eine Anreicherung von Li_2O auf Kosten von SiO_2 in der Oberfläche die Oberflächenspannung erhöhen würde, was aber im Widerspruch zu den dargelegten Prinzipien stehen würde. Man sieht hier wiederum ähnlich wie bei PbO oder V_2O_5 das Bestreben, die Oberfläche auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung so zu gestalten, daß die freien Kräfte nach außen hin möglichst gering sind (Regel von Harkins). Dies wäre nun freilich am weitestgehenden dadurch möglich, daß nur die leicht deformierbaren Ionen die Oberfläche bilden. Dem wirken aber die Diffusionskräfte entgegen, die für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Komponenten sorgen. Zwischen diesen beiden Kräften wird es offenbar zu einem Gleichgewicht kommen.

[17]) A. Magnus, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 289 (1922).
[18]) A. Dietzel, Naturwiss. **29**, 357 (1941).

Die Folgerung einer Anreicherung von Alkali, und zwar von Kali oder Natron, an der Oberfläche ist für die Glaseigenschaften höchst bedeutsam. Man muß demnach einen Unterschied zwischen einer geschliffenen und polierten Oberfläche (mit „normaler" Struktur) und einer sogenannten feuerpolierten Oberfläche (mit geringster Oberflächenspannung) erwarten. Solche Unterschiede sind bekannt. So hat E. Rexer[19]) gefunden, daß das Alkali beim Tempern eines geschliffenen Glases geradezu nach der Oberfläche aussaigert, wie er durch vorsichtiges Abschleifen der Oberflächenschichten und Analysieren nachweisen konnte. Es scheint nicht abwegig, diese Beobachtung mit den vorliegenden Überlegungen in Zusammenhang zu bringen. Auch auf andere oberflächenempfindliche Eigenschaften (Lichtbrechung, Reflexionsvermögen) müßten sich diese Differenzierungen auswirken, was auch gelegentlich gefunden wurde[19]).

Nun ist noch folgendes auffällig. Bei einfachen Natron-Silikatgläsern stimmt, wie kürzlich gezeigt wurde[20]), die additive Berechnung der Oberflächenspannung mit der Messung zwar bis zu einem Natrongehalt von 20 bis 25 Proz. recht gut überein. Darüber treten jedoch systematische Unterschiede auf, die mit steigendem Natrongehalt immer höher werden. Wir berechnen z. B. für eine Schmelze der Zusammensetzung

73,6 Gew.-Proz. = 59,0 „reduz." Mol-Proz. SiO_2
26,4 Gew.-Proz. = 41,0 „reduz." Mol-Proz. Na_2O

eine Oberflächenspannung von 291 Dyn/cm für 900° oder 275 Dyn/cm für 1300°[21]), während 277 Dyn/cm von Parmelee, Lyon und Harman bei 1300° gemessen wurden. Dagegen ergibt die Rechnung für eine Schmelze mit

49,2 Gew.-Proz. = 33,5 „reduz." Mol-Proz. SiO_2
50,8 Gew.-Proz. = 66,5 „reduz." Mol-Proz. Na_2O

eine Oberflächenspannung von 260 Dyn/cm (900°) entsprechend 244 Dyn/cm (1300°), während von denselben Autoren 307 Dyn/cm (1300°) und von Ellefson und Taylor 306 Dyn/cm (1000°) gemessen wurde. Bei dieser alkalischen Schmelze besteht also ein Unterschied von rund 60 Einheiten zwischen Berechnung und Messung! Anfangs schien es so, als ob diese Unterschiede nur auf eine starke Alkaliverdampfung bei den hohen Na_2O-Gehalten zurückgeführt werden könnten. Mehrere Gründe sprechen jedoch dafür, daß hauptsächlich konstitutive Einflüsse dafür verantwortlich sind. Zunächst haben für die eben genannte Metasilikatschmelze der Zusammensetzung 50,8 Proz. Na_2O, 49,2 Proz. SiO_2 zwei Autoren unabhängig voneinander nach verschiedenen Verfahren befriedigend übereinstimmende Werte erhalten; es wäre merkwürdig, wenn die Alkaliverdampfung in beiden Fällen nahezu übereinstimmend und so erheblich gewesen wäre. (Die Oberflächenspannung von 306 Dyn/cm entspräche einem Glas mit 84 Gew.-Proz. SiO_2, 16 Proz. Na_2O!) Zum anderen ist auffallend, daß die Oberflächenspannung von Li_2SiO_3 (Messung von F. M. Jaeger) mit Hilfe der Faktoren in guter Übereinstimmung mit der Messung additiv berechnet werden kann, während bei Na_2SiO_3 (siehe oben) ein Unterschied von 60 Einheiten besteht. Man kann keinesfalls voraussetzen, daß Li_2O im Gegensatz zu Na_2O etwa nicht verdampfe. Schließlich ist folgendes bemerkenswert. Wenn man in ein reines Natronglas z. B. Kalk einführt, so wird das Alkali im allgemeinen fester gebunden, wie man aus der Auslaugbarkeit, elektrischen Leitfähigkeit usw. her weiß. Die gemessenen Oberflächenspannungen steigen jedoch gegenüber dem berechneten Wert, wenn man bei konstantem Na_2O-Gehalt SiO_2 durch CaO ersetzt (Messungen von Parmelee, Lyon und Harman). Würde man hierfür eine Verdampfung verantwortlich machen, so müßte man schließen, daß die Einführung von Kalk das Natron leichter flüchtig mache, was nicht möglich erscheint. All dies spricht also gegen die Annahme eines entscheidenden Einflusses der Verdampfung. Die Erscheinungen lassen sich jedoch auf Grund der Struktur solcher Schmelzen zwanglos deuten.

Wir waren zu dem Ergebnis gelangt, daß in gewöhnlichen Gläsern, also in solchen mit relativ hohem Vernetzungsgrad, die schwachen oder leicht deformierbaren Kationen an die Oberfläche „gequetscht" werden. Gibt man nun aber soviel Na_2O oder gleichzeitig auch andere Oxyde (CaO) zu, daß das Netzwerk weitgehend aufgespalten wird, so werden in der Schmelze z. T. einzelne, nicht vernetzte $[SiO_4]$-Gruppen — ähnlich wie bei Sulfaten — entsprechend ihrer Konzentration an der Oberfläche vertreten sein müssen. Mit steigendem Na_2O- oder K_2O-Gehalt nimmt also die Alkalianreicherung an der Oberfläche ab. Da der Faktor für SiO_2 höher ist als der für Na_2O oder K_2O, muß bei einer relativen Erhöhung der SiO_2-Konzentration die Oberflächenspannung ge-

[19]) E. Rexer, Keram. Rdsch. **38**, 387 (1930), besonders 590. Siehe ferner G. Keppeler, Glastechn. Ber. **5**, 97 (1927/28); Sprechsaal **61**, 300 (1928); H. Löber, Sprechsaal **61**, 160 (1928).

[20]) A. Dietzel, Sprechsaal **75**, 82 (1942).

[21]) Bei der Berechnung der Oberflächenspannung zieht man für je 100° Temperaturerhöhung 4 Einheiten vom Ergebnis ab, da $\frac{d\sigma}{dt}$ im Mittel = —0,04 beträgt.

genüber der für niedrige Natron- oder Kaligehalte gültigen Rechnung ansteigen müssen.

Absolut genommen haben also Na_2O und K_2O größere Faktoren, als wir sie aus Gläsern mit mäßigen Alkaligehalten berechnet haben. Für Na_2O läßt sich der wahre Faktor aus den vorhandenen Messungen an hochalkalischen Schmelzen (z. B. dem obigen Metasilikatglas) ausrechnen; er ist hier **3,0** für 1 „reduziertes" Mol-Proz. ($^1/_2 Na_2O$). Wir wollen nun zurückgreifen auf die Fig. 4. Tragen wir den so berechneten wahren Wirkungsfaktor für Na_2O ein, so fügt sich dieser gut in die Verlängerung der für die Erdalkalien gültigen Linie ein.

Für die Borate gilt Analoges. Während man bei Borosilikaten mit mäßigem Alkaligehalt mit den scheinbaren Faktoren für die Alkalien befriedigend rechnen kann, ist dies bei den einfachen Boraten nicht mehr möglich. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Vergleich von gemessenen Oberflächenspannungen und berechneten Werten, und zwar einmal (a) unter Verwendung der scheinbaren Faktoren, wie sie für gewöhnliche Gläser gelten, zum anderen (b) unter Verwendung der wahren Faktoren, also für Na_2O 3,0 und für K_2O 1,4 (extrapoliert aus der Kurve in Fig. 4).

	Oberflächenspannungen in Dyn/cm (900°)		
	nach Messungen von Jaeger	berechnet a) mit scheinbaren Faktor.	berechnet b) mit wahren Faktoren
$LiBO_2$	260	270	270
$NaBO_2$	215	185	225
KBO_2	137	110	145

Daraus ersieht man, daß die Berechnung der Oberflächenspannung auch bei den alkalireichen Boraten nur dann befriedigend mit dem Experiment übereinstimmt, wenn man die wahren Faktoren für die Alkalien einsetzt. Und diese liegen zusammen mit denen für die Erdalkalien auf einer Geraden (Fig. 4), wenn man sie gegen r/z aufträgt. So hat man die Möglichkeit, auch die Faktoren und damit die Oberflächenspannungen der übrigen Alkalisilikate bzw. Borate zu berechnen, die zur Zeit noch nicht gemessen sind.

Koordination des Borions an der Schmelzoberfläche.

Unter den verschiedenen Glasbildnern beansprucht in strukturtheoretischer Beziehung die Borsäure ein besonderes Interesse. Über die Koordinationsverhältnisse des Borions in Gläsern besitzen wir auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen an Natriumboratgläsern einerseits und an kristallisierten Boraten andererseits bereits bewährte Vorstellungen[22]). Demnach haben wir bei reiner Borsäure $[BO_3]$-Gruppen anzunehmen. Bei Zugabe von Basen (z. B. Na_2O) gehen diese zunächst in $[BO_4]$-Koordinationen über; bei höheren Alkaligehalten bilden sich wiederum $[BO_3]$-Gruppen. Dieser Übergang

$$[BO_3] \rightarrow [BO_4] \rightarrow [BO_3]$$

bedingt die sog. Borsäureanomalie; man versteht hierunter die eigenartige Erscheinung, daß entweder bei Zugabe steigender Mengen Borsäure zu einem gegebenen Glas oder bei Zugabe von Alkali zu Borsäure fast alle Eigenschaften Höchst- oder Tiefstwerte (bei 12—15 Proz. B_2O_3 bzw. bei 12—15 Proz. Na_2O) durchlaufen. Als Beispiele sind in Fig. 5 und 6 der Gang der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten dargestellt.

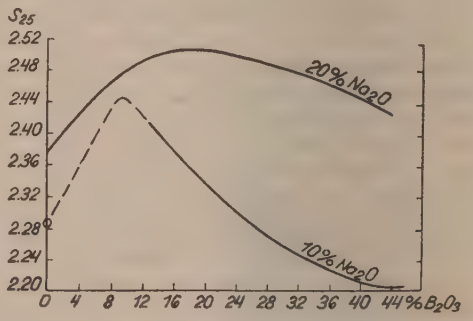


Fig. 5. Gang des spezifischen Gewichtes bei Einführung von B_2O_3 in zwei Natron-Silikatschmelzen. Nach S. English und W. E. S. Turner.

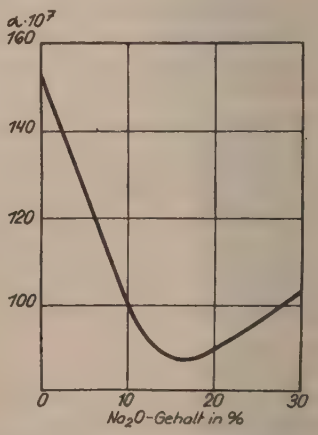
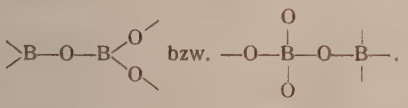


Fig. 6. Gang des linearen Ausdehnungskoeffizienten bei Zugabe von Na_2O zu B_2O_3. Nach J. Biscoe und B. E. Warren.

[22]) Siehe vor allem J. Biscoe und B. E. Warren, J. Amer. ceram. Soc. **21**, 287 (1938).

Wenn wir davon ausgehen, daß die Oberfläche stets so gestaltet wird, daß hier die Zahl der ungesättigten Ladungen möglichst klein ist, so werden wir allein hiernach zu der Annahme genötigt, daß sich bei der Möglichkeit der Ausbildung zweier verschiedener Koordinationen in der Oberfläche diejenige einstellt, die nach außen hin am gesättigsten ist. Bei der Borsäure ist dies zweifellos die ebene $[BO_3]$-Gruppe, insbesondere wenn sich die Dreiecksebene parallel zur Oberfläche einstellt (siehe oben). Es ist dabei gleichgültig, ob wir mit der Anwesenheit komplexer Ionen $(BO_3)^{3-}$ bzw. $(BO_4)^{5-}$ rechnen oder mit einer restlosen Vernetzung



Im ersten Fall ergibt das Ion $(BO_3)^{3-}$ den kleineren Beitrag zur Oberflächenspannung, weil es die geringere Ladung besitzt, während sich der wirksame Radius kaum unterscheidet; im zweiten Fall ist die $[BO_3]$-Baugruppe stets vollständig (im obigen Sinne $f = 0$), während für die $[BO_4]$-Gruppe $0 < f < {}^1/_6$ und damit der Beitrag zur Oberflächenspannung größer als der von $[BO_3]$ ist. Man müßte also auf jeden Fall folgern, daß sich das Borion an der Schmelzoberfläche stets in Dreierkoordination befindet, einerlei, ob im Innern auch eine Dreier- oder aber Viererkoordination vorliegt.

Aber auch auf anderem Wege kommen wir zur gleichen Folgerung. Wie in einer kürzlichen Veröffentlichung gezeigt wurde[23]), geht das Borion bei Anwesenheit von genügend zahlreichen Sauerstoffionen[24]) nur dann in die Viererkoordination über, wenn das mittlere positive Kraftfeld rings um eine B—O-Koordination genügend groß ist, um deren Sauerstoffionenhülle infolge Kontrapolarisation unter Erhöhung der Koordinationszahl aufzuweiten. Dies ist der Fall, wenn der Gehalt an Basen, also an Kationen, mit niedriger Feldstärke, relativ klein ist; bei Erhöhung des Basengehaltes nimmt das mittlere positive Feld infolge der Anwesenheit von zahlreichen schwachen Kationen ab, reicht schließlich zur Aufweitung nicht mehr aus, und die Anziehung des zentralen Borions auf die Sauerstoffionenhülle überwiegt. Dies ist der Grund dafür, daß bei Erhöhung des Alkaligehaltes die $[BO_4]$- in die $[BO_3]$-Koordination „zusammenschnappt". Wie liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht um ein an der Oberfläche befindliches Borion? Außerhalb der Oberfläche herrscht überhaupt kein fremdes Kraftfeld; das „mittlere" positive Feld um eine Borkoordination ist also notwendigerweise klein und darum kann die Dreierkoordination des Bors an der Oberfläche nicht zur Viererkoordination aufgeweitet werden. Also auch auf diesem Wege kommen wir zum gleichen Ergebnis wie oben.

Wenn wir nun in der Oberfläche das Borion stets in Dreierkoordination annehmen müssen, unabhängig vom Alkaligehalt, so darf es für die Oberflächenspannung keine Borsäureanomalie geben! Dies ist auch tatsächlich der Fall. Nach den bis jetzt vorliegenden Messungen (siehe besonders von G. Keppeler) nimmt die Oberflächenspannung, z. B. bei Einführung von Borsäure in ein gewöhnliches Glas, stetig ab, ohne einen Höchst- oder Tiefstwert zu durchlaufen, wie wir das sonst bei allen anderen Eigenschaften gewohnt sind.

Alle Überlegungen und Messungen zwingen also zu der Folgerung, daß das Borion in der Schmelzoberfläche stets nur in $[BO_3]$-Gruppen vorliegt, im Innern dagegen je nach der mittleren Feldstärke der anwesenden Kationen und der Sauerstoffionenmenge in $[BO_3]$- oder auch in $[BO_4]$-Gruppen.

Einfluß der Fremdanionen auf die Oberflächenspannung.

Es sei nun noch der Einfluß von Fremdanionen in gewöhnlichen Gläsern betrachtet, wobei also diese Anionen das Sauerstoffion ersetzen. Führt man Sulfide, Fluoride, Wasserdampf usw., d. h. die entsprechenden Anionen S^{2-}, F^-, OH^-[25]) in ein Glas ein, so nehmen damit die Bindungskräfte zwischen Kation und Anion ab, und dementsprechend muß auch die Oberflächenspannung sinken. Dies ist, soweit unsere derzeitigen Kenntnisse reichen, auch der Fall. Es sei insbesondere auf die überaus günstige Wirkung der Sulfide als „Netzmittel" verwiesen; denn diese vermögen in Grundemails in gewisser Beziehung die Borsäure zu „ersetzen", soweit letztere nämlich durch Herabsetzung der Oberflächenspannung die Benetzung der Eisenunterlage durch das Email begünstigt. Hinsichtlich der Wirkung von Fluoriden ist bemerkenswert, daß CaF_2 einen niedrigeren Wirkungsfaktor besitzt als CaO (3,7 gegenüber 4,7). Ferner haben schon G. Tam-

[23]) A. Dietzel, Glastechn. Ber. **19**, 319 (1941).

[24]) Im reinen B_2O_3 stehen für jedes B^{3+} nur ${}^3/_2$ O^{2-} zur Verfügung, deshalb findet man hier nur $[BO_3]$-Gruppen.

[25]) Siehe bei A. Dietzel, Naturwiss. **29**, 357 (1941).

mann und H. Rabe[26]) gefunden, daß eine wasserdampfhaltige Atmosphäre die Oberflächenspannung von Gläsern durch oberflächliche H_2O-Aufnahme erniedrigt.

Beim vollständigen Übergang vom oxydischen in ein sulfidisches System würde sich nun für ein und dasselbe Kation die Oberflächenspannung etwa im Verhältnis $\frac{a_o}{a_s}$ bzw. $\frac{r_o}{r_s}$ ändern (a = Abstand Kation—Anion für Sauerstoff bzw. Schwefel, r die Radien von O^{2-} bzw. S^{2-}); setzt man den Radius des Kations im Mittel = 1,0 Å, so wäre dieses Verhältnis = 0,82 bzw. 0,75. Führt man in ein oxydisches Glas im günstigsten Fall 10 Proz. Sulfide ein, so würde bei deren gleichmäßiger Verteilung die Erniedrigung der Oberflächenspannung nur geringfügig (nämlich höchstens etwa 2,5 Proz.) sein können. In Wirklichkeit ist aber der Einfluß der Sulfide auf das Benetzungsvermögen z. B. von Emails ganz erheblich und somit wohl auch derjenige auf die Oberflächenspannung. Man darf deshalb folgern, daß, ähnlich wie bei den Kationen, auch hier das schwächere, leichter polarisierbare Anion an die Oberfläche gequetscht wird, sich hier anreichert und deshalb besonders stark zur Wirkung kommt. Die Annahme ist um so mehr berechtigt, als ja das S^{2-}-Ion sich nicht an der Vernetzung der Glasstruktur beteiligen kann[27]).

Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Ausdehnung.

Zwischen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und einer Reihe anderer Eigenschaften, vor allem der Ausdehnung, der kritischen Temperatur, Schmelzwärme usw., bestehen sinnvolle Zusammenhänge, wenngleich die zahlenmäßigen Beziehungen meist empirischer Natur sind. Sie gelten unter der Voraussetzung korrespondierender Zustände, und die Flüssigkeiten dürfen weder assoziiert noch elektrolytisch gespalten sein. Diese Voraussetzungen sind nun gerade bei Glasschmelzen denkbar schlecht erfüllt. Wenn im folgenden die Verhältnisse trotzdem kurz überprüft werden, so nur deshalb, um zu sehen, ob sich wenigstens größenordnungsmäßig eine Annäherung an sonst gültige Beziehungen ergibt, und in welcher Richtung die Abweichungen liegen. Da im Augenblick das Versuchsmaterial in dieser Hinsicht noch sehr spärlich ist, mögen diese Betrachtungen gleichzeitig als Anregung dienen.

Nach M. Cantor[28]) besteht zwischen der Oberflächenspannung σ und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α die Beziehung

$$-\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = C \cdot \alpha, \qquad (1)$$

wobei C auf Grund einer theoretischen Ableitung = 2,33 gefunden wurde. W. Ramsay und J. Shields[29]) dagegen erhielten für eine Reihe von Stoffen (N_2, O_2, C_6H_6, C_6H_5OH, CH_3COOH, CCl_4) Werte von C = 3,5 bis 3,8, meist 3,7. Für Gläser ergibt sich folgendes. Nach W. Hänlein[30]) ist für das folgende Glas $\alpha = 250 \cdot 10^{-7}$ zwischen 1200 und 1400°:

SiO_2	71,0 Proz.	
Al_2O_3	0,5 Proz.	
$Na_2O + K_2O$	17,5 Proz.	
MgO	3,5 Proz.	} 11,0 Proz.
CaO	5,5 Proz.	
BaO	2,0 Proz.	

Vereinfacht man diese Zusammensetzung unter Zusammenfassung der Erdalkalien, so ist sie vergleichbar mit dem Glas Nr. 8 aus der Arbeit von C. W. Parmelee, K. C. Lyon und C. G. Harman[31]); diese Schmelze mit 18,0 Proz. Na_2O, 10,0 Proz. CaO und 72,0 Proz. SiO_2 hat einen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung $-\frac{d\sigma}{dt}$ = 0,013, und $\sigma_{1300°}$ = 307 Dyn/cm. Die Rechnung würde σ_{1300} = 310 Dyn/cm ergeben Streng genommen dürften wir freilich im Rahmen dieser Betrachtungen nicht die durch strukturelle Oberflächenanomalien (Alkalianreicherung siehe oben) erniedrigte Oberflächenspannung einsetzen, sondern müßten mit den wahren Faktoren rechnen, da ja der Ausdehnungskoeffizient auf solche Strukturunterschiede auch nicht anspricht; das obige Glas hätte dann eine Oberflächenspannung von 333 Dyn/cm. Somit wäre nach obiger Beziehung (1) C = 1;6. Der Wert ist also erheblich zu niedrig. Freilich ist zu bedenken, daß der $\frac{d\sigma}{dt}$-Wert für dieses Glas sehr klein gefunden wurde, während andere Schmelzen höhere Werte (im Mittel 0,04) haben; damit würde sich entsprechend auch der C-Wert auf 4,8 erhöhen. Man sieht, daß im vorliegenden Fall wegen der Unsicherheit im Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung eine nähere Stellungnahme im Grunde zur Zeit nicht möglich ist.

[26]) G. Tammann und H. Rabe, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 17 (1927).
[27]) Siehe bei A. Dietzel, Naturwiss. **29**, 357 (1941).
[28]) M. Cantor, Z. physik. Chem. **12**, 433 (1893).
[29]) J. Shields, Wiedemanns Ann. **47**, 421 (1892).
[30]) W. Hänlein, Glastechn. Ber. **10**, 126 (1932).
[31]) C. W. Parmelee, K. C. Lyon und C. G. Harman, Univ. Illin. Bull. **36**, 35 (1939).

Nach P. Walden[32]) besteht weiterhin folgende Beziehung. Je geringer die Anziehung einer Molekel auf eine andere ist, um so geringer wird die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit sein, um so größer ist aber auch ihr Ausdehnungskoeffizient. Walden fand, daß für zahlreiche nicht assoziierte Flüssigkeiten gilt:

$$K \cdot \sigma = 0{,}032, \qquad (2)$$

wobei K der kubische Ausdehnungskoeffizient $(3\,\alpha)$ ist. Assoziierte Flüssigkeiten geben höhere Werte. Wir wollen auch diese Beziehung für das obige Glas nachprüfen. Hier ist $3\,\alpha = 750 \cdot 10^{-7}$, $\sigma_{wahr} = 333$, also

$$K \cdot \sigma = 0{,}025.$$

Überraschenderweise ist dieser Wert also kleiner als der von Walden gefundene, aber doch wenigstens in derselben Größenordnung.

Aus Beziehung (1) und (2) zusammen würde zudem folgen:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = 0{,}011 \cdot C,$$

also (nach Cantor) = 0,025 bzw. (nach Ramsay und Shields) = **0,040**. Es ist immerhin bemerkenswert, daß besonders der letzte Wert ausgezeichnet mit dem mittleren, experimentell gemessenen und deshalb auch dem Rechenverfahren zugrunde gelegten Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von Gläsern übereinstimmt.

Auch die Anwendbarkeit einer anderen, von Walden aufgestellten Regel sei noch nachgeprüft. Das Verhältnis des Temperaturkoeffizienten β der Oberflächenspannung[33]) zum kubischen Ausdehnungskoeffizienten K, also $\frac{\beta}{K}$ ist für viele Flüssigkeiten etwa = 3,45. Für obiges Glas berechnet sich $\beta = 420 \cdot 10^{-7}$ und $\beta/K = 0{,}56$. Dieser Wert liegt ganz erheblich unter dem für gewöhnliche nicht assoziierte Flüssigkeiten gültigen. Allerdings ist fraglich, ob, wie erwähnt, der niedrige, aus den Messungen abgeleitete β-Wert zu Recht besteht. Würden wir wiederum mit $\frac{d\sigma}{dt} = -0{,}04$, also mit $\beta = 1300 \cdot 10^{-7}$ rechnen, so würde $\beta/K = 1{,}75$ sein, also wenigstens halb so groß als der Walden'sche Wert für normale Flüssigkeiten. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, vor allem die offenbar noch recht unsichere Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Gläsern genauer zu erfassen. Die vorliegenden Betrachtungen können nur als Anregung dienen.

[32]) P. Walden, Z. physik. Chem. **65**, 129 (1909).
[33]) Berechnet nach $\sigma_t = \sigma_0\,(1 - \beta t)$.

Zusammenfassung.

Die Oberflächenspannung von geschmolzenen Gläsern, Glasuren und Emails, die bei deren Herstellung und Verarbeitung eine erhebliche praktische Bedeutung besitzt, vermag interessante Hinweise auf die Struktur von Schmelzoberflächen zu vermitteln.

1. Ausgehend von der Ionenanordnung an der Oberfläche von Salz-Kristallen wird wahrscheinlich gemacht, daß der mittlere Grad der Unvollständigkeit f einer Koordination in der Schmelzoberfläche unabhängig von der Koordinationszahl etwa = 0,20 ist. Von Sechserkoordinationen fehlen also in der Oberfläche größtenteils nur ein Partner ($f = 0{,}17$), teilweise aber auch zwei ($f = 0{,}33$); bei Achterkoordinationen fehlen größtenteils zwei Partner ($f = 0{,}25$), teilweise aber auch nur einer ($f = 0{,}13$). Der Wert für f sinkt etwas mit steigenden Bindungsenergien zwischen Anion und Kation.

2. Anknüpfend an die bis jetzt nur für einfach gebaute Kristalle durchgeführte exakte Berechnung der Oberflächenspannung nach M. Born bzw. J. E. Lennard-Jones und P. A. Taylor wird versucht, einfache Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und kristallchemischen Daten zu finden. Dies gelingt jedoch nur für Salze ein und desselben Anions. In diesem Fall läßt sich σ z. B. in Abhängigkeit von den Anziehungskräften oder bei Alkalisalzen vom Radius des Kations linear auftragen; die Lage der für verschiedene Anionen erhaltenen Linien deutet darauf hin, daß die Polarisierbarkeit des Anions einen maßgeblichen Einfluß auf die Oberflächenspannung hat.

Wegen der komplizierten Zusammensetzung der Gläser wird nicht wie bei den Salzen die Oberflächenspannung z. B. gegen den Kationenradius r aufgetragen, sondern der Wirkungsfaktor F_σ der Oxyde in Abhängigkeit von r/z der Kationen, wobei z die Wertigkeit ist. Das Sauerstoffanion wird dabei als vorherrschendes, gleichbleibendes Anion angesehen. Diese Darstellungsweise von F_σ gegen r/z läßt zwei Äste erkennen: auf dem einen liegen diejenigen Kationen, die anionische Komplexe im Glas zu bilden vermögen; als Kriterium wird dabei deren Bildungsenergie nach Magnus verwendet. Die Faktoren der Anionenbildner sind kleiner, als man nach Radius und Ladung des Kations erwarten würde. Dies rührt daher, daß die komplexen Anionen einen sehr großen Radius haben und daher nur einen geringen Beitrag zur Oberflächenspannung liefern.

Auf dem zweiten Ast liegen die reinen Kationen; dieser Ast zeigt einen Knick, wenn man die Faktoren F_σ für Natron bzw. Kali einsetzt, wie sie sich aus Gläsern üblicher Zusammensetzung ergeben. Der Knick entfällt jedoch, wenn man die Faktoren für diese Alkalien z. B. aus den Metasilikaten oder Metaboraten berechnet.

3. Aus dem Umstand, daß die Faktoren für die Alkalien dann zu niedrig und für PbO bzw. V_2O_5 sogar negativ gefunden werden, wenn die Glasstruktur noch stark vernetzt ist, wird gefolgert, daß diese relativ leicht deformierbaren Ionen an die Oberfläche gequetscht, also hier angereichert werden. Für die Struktur der „feuerpolierten", im Gegensatz zur mechanisch polierten, Glasoberfläche ist dieses Ergebnis besonders bedeutsam.

4. Aus energetischen Gründen folgt, daß das Bor in der Schmelzoberfläche stets nur in Dreierkoordination vorkommen kann; damit stimmt überein, daß die Oberflächenspannung als einzige bekannte Eigenschaft keine Borsäureanomalie zeigt, sondern mit steigendem Borsäuregehalt stetig abnimmt.

5. Führt man Fremdanionen, wie S^{2-}, F^-, OH^-, an Stelle von O^{2-} in ein Glas ein, so sinkt die Oberflächenspannung, da die Bindungsenergie zwischen Anion und Kation in diesen Fällen abnimmt. Außerdem scheinen sich die besonders stark wirksamen Sulfide, die geradezu als „Netzmittel" bezeichnet werden können, ähnlich wie die leicht polarisierbaren Kationen an der Oberfläche anzureichern.

6. Die von Cantor bzw. Ramsay und Shields für nicht assoziierte Flüssigkeiten aufgestellten Beziehungen zwischen σ bzw. $\frac{d\sigma}{dt}$ und Ausdehnungskoeffizient α werden an Gläsern nachgeprüft; die Verknüpfung von σ mit α stimmt größenordnungsmäßig, trotzdem die Voraussetzung hinsichtlich des Assoziationszustandes nicht zutrifft; die Beziehungen mit $\frac{d\sigma}{dt}$ zeigen aber z. T. große Abweichungen, was u. a. daran liegen mag, daß die bisher gemessenen Temperaturabhängigkeiten von σ bei Gläsern selbst noch stark streuend sind. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung scheinen deshalb besonders angezeigt.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. W. Eitel).

Organische Kieselsäureverbindungen.

III. Mitteilung.

Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien.

Von Luise Holzapfel (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 18. Mai 1942)

In allen bisher untersuchten Kieselsäureverbindungen konnten einwandfrei die zur Gruppe SiO_4 verbundenen tetraedrischen Koordinationen Si^{4+} und O^{2-} als strukturelles Aufbauprinzip erkannt werden[1]). Der einfachste Grundkörper ist demzufolge die Orthokieselsäure.

Nun haben bekanntlich Körper mit mehr als einer OH-Gruppe stark verkettende oder räumlich vernetzende Eigenschaften hinsichtlich einer Zusammenlagerung mit anderen, gleichfalls OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen.

Je nach Art der Bedingungen und Substanzen kann hierbei eine Kondensation zu salz- bzw. esterartigen Verbindungen oder eine Polymerisation unter H_2O-Abspaltung erfolgen. Der primäre Assoziationsmechanismus erfolgt dann etwa nach dem folgenden Schema:

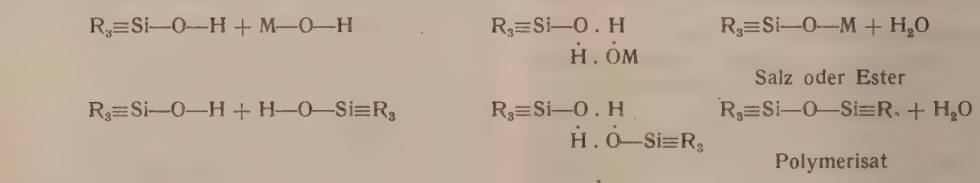


Fig. 1

[1]) Vgl. hierzu W. L. Bragg, Trans. Faraday Soc. **25**, 308 (1929); W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London A **114**, 450 (1927); R. W. G. Wyckoff, Z. Kristallogr. **62**, 189 (1925); W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Auflage (Leipzig 1941), S. 9ff.; A. Simon, Kolloid-Z. **96**, 180 (1941); B. E. Warren, Chem. Rev. **26**, 245 (1940) weist ausdrücklich darauf hin, daß ein „SiO_2-Molekül" in Kieselglas keineswegs existiert.

Dieser Vorgang ist für die Kieselsäurepolymerisation z. B. ein ganz geläufiger Begriff[2]), während die Vorstellung, daß z. B. zum Zustandekommen derartiger beständiger Assoziate oder Kondensate auch je zwei verschiedene Moleküle mit OH-Gruppen befähigt sind, erst in neuerer Zeit[3]) experimentell erhärtet wurde und unter Zugrundelegung einer „Gruppenresonanz" gedeutet werden kann[4]). Bei der Vorstellung der Solvatation war diese Anschauung dagegen bisher durchaus üblich für solvatisierte Moleküle[5]).

Die Orthokieselsäure hat eine besonders stark ausgebildete Neigung zur Bildung von Assoziaten bzw. Kondensaten und Polymerisaten, auf Grund der 4 OH-Gruppen. Schon bei den beiden OH-Gruppen des Wassers tritt diese vernetzende Assoziation besonders deutlich in Erscheinung, wie von R. Kast und Prietzschk[3]) in Verbindung mit Alkohol gezeigt wurde und führt zur Glasbildung in unterkühltem Zustand.

Bei den organischen Substanzen sind insbesondere die mehrwertigen Alkohole besonders befähigt, vernetzend zu wirken. Die Natur bedient sich dieser Substanzen in Form von Glyzerinderivaten, Zuckern, Zellulose usw. besonders häufig zum Aufbau des Gewebes[6]).

Es war daher interessant, diese alkoholischen Substanzen in Verbindung mit der Kieselsäure bevorzugt zu untersuchen. Als Verbindungen sind hier in erster Linie die Kieselsäureester zu nennen, die auch als Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen dienten.

Kieselsäureester, z. B. Glyzerinester, wie sie seinerzeit von L. Knorr und H. Weyland[7]) dargestellt wurden, sind je nach der Zahl der veresterten OH-Gruppen primäre, sekundäre oder tertiäre (bei anderen Alkoholen entsprechend höhere) Ester. Nun gibt es einerseits Orthokieselsäureester, Fig. 2, andererseits Polykiesel-

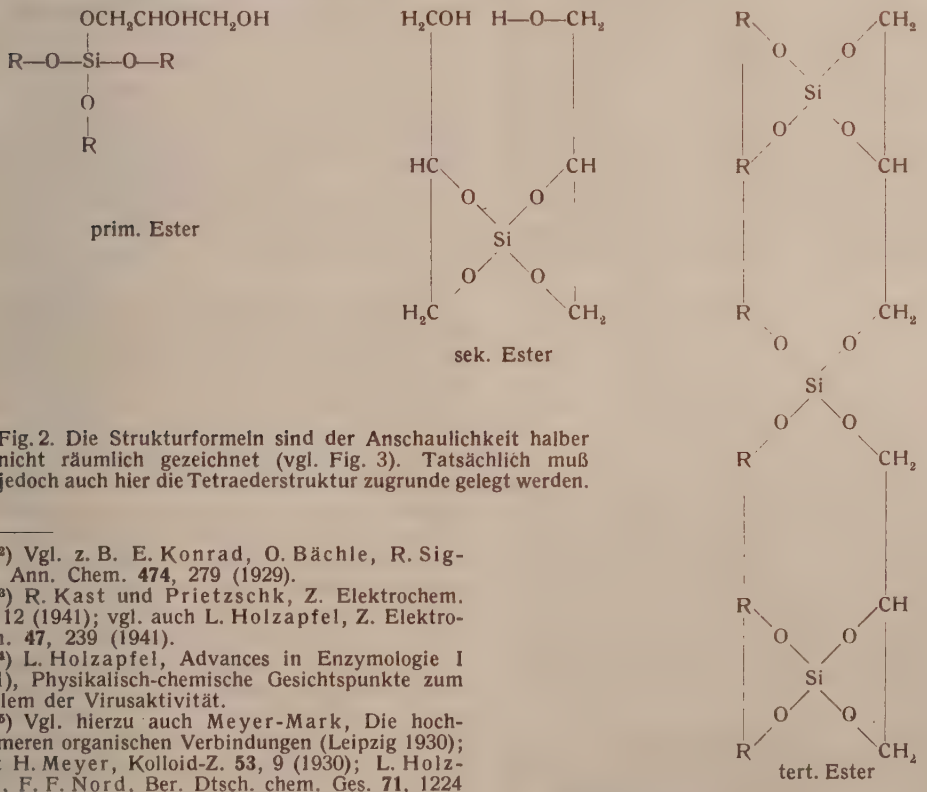


Fig. 2. Die Strukturformeln sind der Anschaulichkeit halber nicht räumlich gezeichnet (vgl. Fig. 3). Tatsächlich muß jedoch auch hier die Tetraederstruktur zugrunde gelegt werden.

[2]) Vgl. z. B. E. Konrad, O. Bächle, R. Signer, Ann. Chem. **474**, 279 (1929).

[3]) R. Kast und Prietzschk, Z. Elektrochem. **47**, 112 (1941); vgl. auch L. Holzapfel, Z. Elektrochem. **47**, 239 (1941).

[4]) L. Holzapfel, Advances in Enzymologie I (1941), Physikalisch-chemische Gesichtspunkte zum Problem der Virusaktivität.

[5]) Vgl. hierzu auch Meyer-Mark, Die hochpolymeren organischen Verbindungen (Leipzig 1930); Kurt H. Meyer, Kolloid-Z. **53**, 9 (1930); L. Holzapfel, F. F. Nord, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1224 (1938).

[6]) Verbindungen, in denen die Aminogruppen mit der Kieselsäure unter H_2O-Abspaltungen aminosäureartige Derivate bilden, sind dagegen zur Zeit noch nicht mit Sicherheit identifiziert. Die Tatsache, daß die Adsorption von basischen Farbstoffen an Kieselgel wesentlich stabiler ist als die von sauren Farbstoffen, die leicht zersetzlich sind, hat uns jedoch veranlaßt, auch Versuche in dieser Richtung zu unternehmen.

[7]) DRP. 285285, Kl. 120, Gr. 5 (1914).

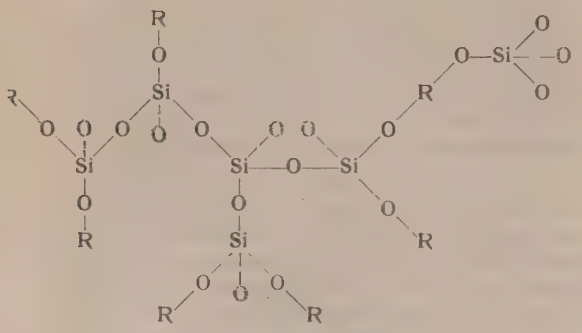


Fig. 3. Polykieselsäureester.[8])

säureester, Fig. 3. In den ersteren kann eine Vernetzung durch die organischen Substanzen stattfinden, in den letzteren erfolgt die Vernetzung durch die Kieselsäurepolymerisation. Welche Ester man erhält, ist eine Frage der Herstellungsbedingungen.

Die primären und sekundären Orthoester sind in Alkohol und H_2O leicht löslich, nicht jedoch der tertiäre Glyzerinester, der keine freie OH-Gruppe mehr besitzt. Er ist nur durch Verseifung zu zersetzen, aber selbst in Alkalien nur langsam löslich, da die Verseifung durch die Diffusion des Wassers bzw. der Ionen bedingt ist. Treten an Stelle der einfachen Alkohole Aminoalkohole, so würden die einfachen Ester auf Grund der endständigen NH_2-Gruppen wieder H_2O-löslich.

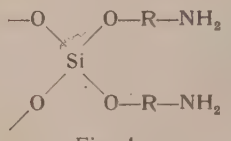


Fig. 4

Die ersten systematischen Untersuchungen in dieser Richtung wurden mit normalen primären Alkoholen, alsdann mit Glykol, Glyzerin unternommen, ferner wurden Traubenzucker und z. B. aromatische OH-Verbindungen, wie Pyrogallol, Resorzin usw. untersucht.

Für die Verwendung der Kieselsäureester Tetramethylsilikat und Tetraäthylsilikat als Ausgangsprodukt waren verschiedene Gesichtspunkte maßgebend.

Man kann einerseits Kieselsäuren, von der höchstdispersen Orthokieselsäure bis zu beliebig hochpolymeren Polykieselsäuren, in ihrer Wirkungsweise beobachten und damit der Frage der Teilchengröße näher kommen.

[8]) Vgl. auch E. Konrad, O. Bächle, R. Signer, Ann. Chem. **474**, 280 (1929).

Ferner gelingt es nur auf diese Weise, völlig reine Kieselsäuren (bzw. Kieselsäureester) bei Umesterungen zu erhalten, was z. B. seinerzeit Brintzinger und Troemer[9]) zur Darstellung der Kieselsäurehydrate durch Verseifung von Tetraäthylsilikat veranlaßte. Von P. A. Thiessen und Koerner[10]) wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Verseifung dieser Ester, dem Massenwirkungsgesetz folgend, von der Konzentration des zugesetzten Alkohols abhängt. Diese Tatsache gestattet es, die verfestigende Wirkung der Kieselsäure bzw. ihrer Polymeren auf alkoholische Substanzen beliebig zu steuern und sowohl Orthokieselsäure wie Polykieselsäuren in Wechselwirkung mit den organischen Verbindungen zu untersuchen.

In Fig. 5 ist eine Untersuchungsreihe angeführt, in der Tetramethylsilikat in Gegenwart von Glykol verseift wurde, wobei als Endprodukt farblose durchsichtige Glaskörper zum Teil mit metallischem Klang entstehen. Die Verfestigungsgeschwindigkeit ist von dem Mischungsverhältnis Ester—Glykol bei gleicher H_2O-Zugabe abhängig und geht durch ein Maximum[11]). Bei einem Glykolgehalt von 0,64 Mol sind die erhaltenen Produkte z. B. noch sehr spröde und springen von selbst; während ein Glykolgehalt von 2,5 Mol zu 1 Mol Ester ein beständigeres glasklares Produkt liefert. Die Produkte werden um so weicher, je höher weiterhin der Glykolgehalt ist.

Die gleichzeitig durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen und Ermittlung des Brechungsindex zeigen übereinstimmend einen plötzlichen starken Anstieg bzw. Abfall der Werte. Dieses gestattet einen Schluß über die Art der Vorgänge: Es findet eine Molekülvergrößerung statt, und zwar zum Teil eine fast plötzliche. Das ist insofern wichtig, als ja die Gesamtsumme der Komponenten gleich bleibt und diese Molekülvergrößerung demnach nur durch Umesterung, Polymerisation bzw. Bildung von Doppel- und Mehrfachmolekülen durch Assoziation möglich ist. Der plötzliche Anstieg, wie er in Fig. 5 an einem Glykolderivat gezeigt wird, kann durch Verdünnung mit Alkohol beliebig verlangsamt werden und der plötzliche steile Viskositätsanstieg in eine beliebige flachere Kurvenform übergeführt werden. Die Lösungen werden in diesem Zustand vielfach fadenziehend und viskos.

[9]) Brintzinger und Troemer, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 240 (1929).

[10]) P. A. Thiessen und Koerner, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 174 (1930).

[11]) Vgl. hierzu auch L. A. Munro und I. A. Pearce, J. physic. Chem. **44**, 1024 (1940).

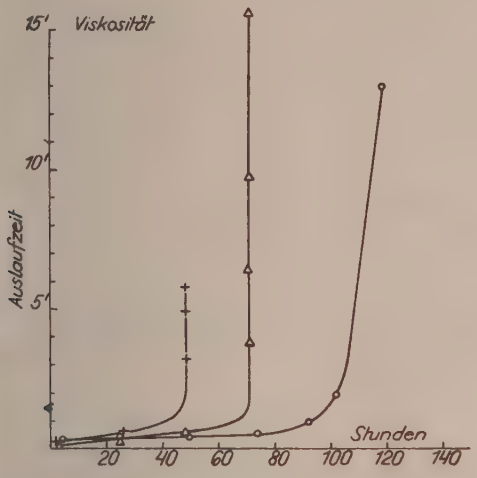


Fig. 5a

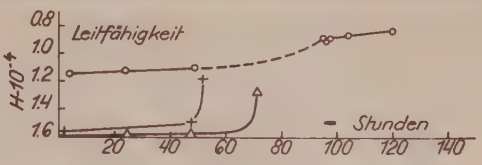


Fig. 5b

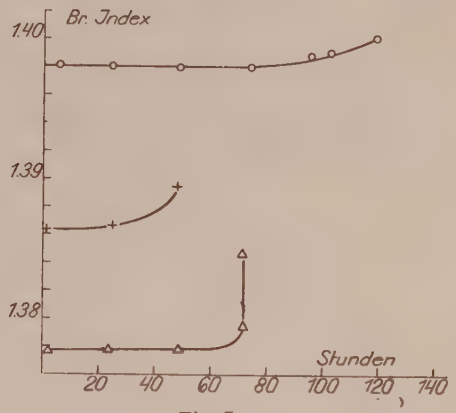


Fig. 5c

Hierbei ergeben sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der zu erzielenden Eigenschaften der Endprodukte.

Die Verfestigungsgeschwindigkeit konnte außerdem als von der Diffusionsgeschwindigkeit des H_2O abhängig erkannt werden. Sind wenig OH-Gruppen vorhanden, so wird die Wasserdiffusion stark gehemmt. Z. B. dauert die Polymerisation von Tetraisoamylsilikat Monate im Vergleich z. B. zu Glyzerinderivaten, da die CH-Gruppen die H_2O-Gruppen-Diffusion hemmen.

Analoge Erscheinungen wurden von R. E. Liesegang[12]) durch Beeinflussung der Diffusion in Membranen bei Glyzerinzusatz beobachtet.

Darüber hinaus zeigt sich in Abhängigkeit von der H_2O-Zugabe ein deutliches Maximum wie aus Fig. 6 hervorgeht. Und zwar liegt in diesem Beispiel die optimale Verfestigungsgeschwindigkeit bei 1,5 Mol H_2O auf 1 Mol Glykol bei sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Die Verfestigungsgeschwindigkeit der verschiedenen Lösungen wächst in der Reihenfolge: Äthylalkohol, Methylalkohol bzw. Methylalkohol, Glykol, Glyzerin[13]). Dies ergibt sich schon daraus, daß Glykol und Glyzerin ihrerseits wieder vernetzend wirken können auf Grund der zwei bzw. drei OH-Gruppen.

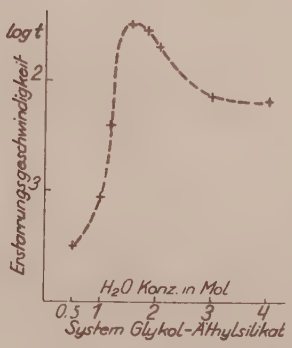


Fig. 6

Entsprechend den aliphatische OH-Gruppen tragenden Verbindungen können unter denselben Bedingungen aromatische, z. B. auch Phenolderivate bei der Verseifung bzw. Umesterung der Kieselsäureester zugefügt werden. Auch hier entstehen durchsichtige Glaskörper, doch sind sie je nach der Zusammensetzung mehr oder weniger stark gefärbt und altern leicht. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, ist die Verfestigungsgeschwindigkeit gleichfalls durch die Zahl der OH-Gruppen bedingt. Darüber hinaus konnte jedoch ein Einfluß des sterischen Faktors beobachtet werden, und zwar geht die Beschleunigung bei der Verglasung in der Reihenfolge o, m, p: Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon (Fig. 8). Diese Tatsache konnte aus theoretischen Überlegungen unter Berück-

[12]) R. E. Liesegang, Ann. physik. **39**, 328 (1941).
[13]) Vgl. hierzu Fig. 9a.

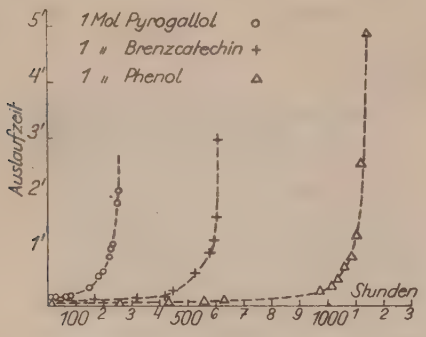


Fig. 7

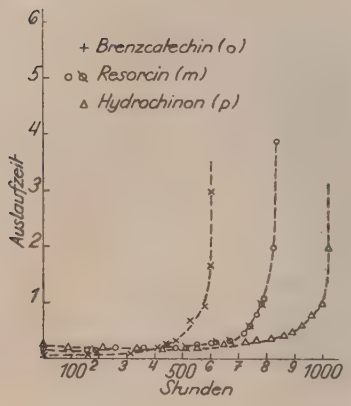
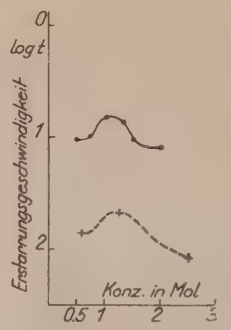


Fig. 8



● System Methylsilikat—Glyzerin—CH_3OH. Änderung der Glyzerinkonzentration

+ System Methylsilikat—Glykol—CH_3OH. Änderung der Glykolkonzentration

Fig. 9a

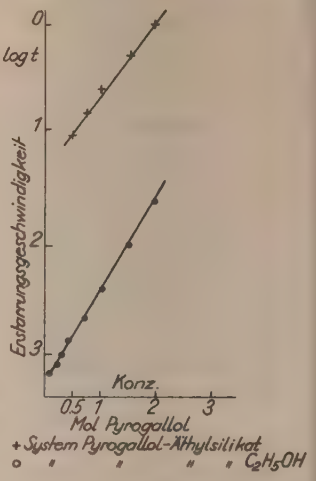


Fig. 9b

sichtigung der Dipoleinflüsse bzw. wellenmechanischer Austauschresonnanzeffekte vorausgesetzt werden. Das Dipolmoment z. B. nimmt in der Reihenfolge para, meta, ortho[14]) zu.

Vergleicht man die Versuche mit aliphatischen Verbindungen mit denjenigen, bei denen aromatische Substanzen phenolischen Charakters zugefügt waren, so ergibt sich, wie aus Fig. 9a und 9b ersichtlich, ein deutlicher Unterschied. Die Verfestigungsgeschwindigkeit der Phenolkieselgläser geht linear mit der Konzentration, während die aliphatischen Kieselgläser ein ähnliches Maximum durchlaufen, wie es sich bei der Wasserzugabe Fig. 6 zeigte. Nun sind von L. A. Munro und I. A. Pearce[15]) Versuche über das Absetzen von Kieselgelen in Gegenwart von Alkoholen durchgeführt worden, ausgehend von wasserhaltigen Natriumsilikatlösungen, bei denen gleichfalls ein derartiger Unterschied beobachtet wurde; und zwar waren hier statt der aromatischen und aliphatischen Lösungen alkalische und saure verwendet worden, außerdem hatte er die Absetzzeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Versuche sind also insofern durchaus vergleichbar, als wir log v (Verfestigungsgeschwindigkeit) gegen Konzentration statt Absetzzeit gegen $^1/T$, in den Kurven Fig. 6 und 9 aufgetragen haben. Aber vom kinetischen Standpunkt aus ist dieser Vergleich erlaubt, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Temperatur, entsprechend einer Konzentrationserhöhung, die Stoßzahl zunimmt. Die genannten Autoren erhielten in sauren Lösungen eine Gerade, in alkalischen dagegen, d. h. mit abnehmender H-Ionenkonzentration, eine Kurve mit ausgeprägtem Maximum. Vergleicht man diese Befunde mit unseren Ergebnissen, so kann man annehmen, daß die Phenole gegenüber den Alkoholen einen stärker sauren Charakter tragen, eine an sich bekannte Tatsache, die jedoch hier erneut sehr schön zum Ausdruck kommt.

Für die Verfestigungsgeschwindigkeit sind in erster Linie die freien, nicht blockierten OH-Gruppen der Komponenten maßgebend, da sie für die Kondensation bzw. Assoziation in Frage kommen. Auch Dipoleinflüsse sind in diesem Fall nur bei nichtassoziierten Körpern wirksam, bei assoziierten OH-Gruppen, z. B. auch bei Karbonsäuren heben sich unter Umständen die Dipolmomente auf[16]).

[14]) Vgl. hierzu P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

[15]) L. A. Munro und I. A. Pearce, Can. J. Res. Sect. B **17**, 266 (1939); vgl. auch [11]).

[16]) Smith und Rogers ermittelten z. B. für assoziierte Essigsäuremoleküle in Benzin ein elektrisches Moment von Null [J. amer. Chem. Soc. **52**, 1824 (1938)].

Alkohole sind stärker assoziiert als Phenole, und bei den Phenolen wird die Assoziationsfähigkeit nach Auwers[17]) durch p-Substitution kaum beeinflußt, durch m wenig und durch o-Substitution stark abgeschwächt, wie sich im Experiment Fig. 8 erneut bestätigte, da Brenzkatechin gegenüber Hydrochinon erheblich schneller reagierte, und man mit Sicherheit annehmen kann, daß ein assoziiertes Molekül weniger schnell reagiert, insbesondere mit den assoziierten Molekülgruppen, als ein nichtassoziiertes.

Daß man die Assoziation, und damit die Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel beeinflussen kann, ist bereits an anderer Stelle erörtert worden[18]).

Die bisherigen Versuchsergebnisse gestatten aber keine eindeutige Aussage über die Art der entstehenden Verbindungen, ob es sich um einfache OH-Assoziationen zweier Moleküle mit verschiedenen Restgruppen, um eine sofortige Esterbildung durch Umesterung oder auch eine Dipolwechselwirkung durch z. B. $R_nSiO_m^-$-Ionen auf Dipolsubstanzen handelt. Festgestellt ist lediglich die Tatsache, daß Moleküle, die sowohl ein größeres Dipolmoment haben (o-Verbindungen) als auch einen geringeren Assoziationsgrad zeigen*) schneller zu reagieren vermögen, wobei es offen bleibt, ob hierbei das Dipolmoment maßgebend ist oder die freie bzw. weniger blockierte OH-Gruppe. Im ersten Augenblick ist man geneigt, das Dipolmoment für ausschließlich maßgeblich zu halten, zumal der zunehmende Säurecharakter, d. h. Dissoziationsgrad der Phenolderivate verglichen mit den aliphatischen Alkoholen für eine Ionenwechselwirkung spricht[19]). Wenn man aber andererseits beachtet, daß eine Erhöhung der Zahl der freien OH-Gruppen auch eine Erhöhung der dissoziierten OH-Gruppen zur Folge hat, so ist diese Tatsache nicht mehr beweisend, da freie und dissoziierte OH-Gruppen in einem Gleichgewichtsverhältnis stehen müßten. Andererseits würde die Vorstellung über die Art der Kieselsäure-Phenolreaktion größten Schwierigkeiten begegnen, denn wenn beide dissoziiert sind, z. B.

$$RSiO^+ : {}^+OR,$$

so ist es schwer, sich den Ablauf der Reaktion (z. B. Kondensation) vorzustellen.

[17]) K. Auwers, Z. physik. Chem. **12**, 689 (1893).
[18]) Vgl. loc. cit. Luise Holzapfel, S. 1, [3]).
*) o-Verbindungen besitzen jedoch eine innermolekulare Assoziation, die eine bimolekulare Assoziation verhindert.
[19]) Vgl. hierzu insbesondere die Arbeiten von E. Weitz u. Mitarb., z. B. E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. **46**, 225 (1940).

Das gleiche gilt für den Fall, daß nur eines von beiden dissoziiert ist

$$RSiO^+ : HOR \text{ bzw. } RSiOH : {}^+OR.$$

Eine andere Möglichkeit bestünde in der Annahme, daß bei einer der beiden Komponenten die OH-Gruppe dissoziiert,

$$RSi^+ : {}^-OR \text{ bzw. } RSiO^- : {}^+R;$$

aber gerade die bisher bekannten charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen widersprechen dieser Tatsache. Die Kieselsäure zeigt stets „saure" Reaktion, und Phenolderivate, wie weiter oben schon betont, tragen ausgesprochen „sauren" Charakter. Trotzdem muß diese Möglichkeit natürlich im Auge behalten werden.

Eine dritte Möglichkeit wäre in einer Dipolschwarmbildung zu suchen, z. B.

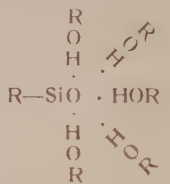


Fig. 10

Im Fall der aliphatischen Verbindungen z. B. widerspricht dieser Vorstellung jedoch in gewissem Maße die anschließende Kondensationsreaktion der Esterbildung, die hier wieder schwer vorstellbar wird.

Mit der vorläufigen Arbeitshypothese einer primären OH-Assoziation, wie auf Seite 380 schematisch dargestellt, lassen sich vorerst noch die gesamten Erscheinungen am einfachsten deuten.

Das von Pauling und anderen geforderte Vorhandensein entgegengesetzter Ladungen beim Zustandekommen dieser Verbindungen läßt sich erklären, wenn man in Betracht zieht, daß die Ladung eines Atoms oder einer Atomgruppe nicht kugelsymmetrisch ist; es wird also stets in periodischen Schwankungen an einer bestimmten Stelle eines Atoms höchste Elektronendichte mit geringster Elektronendichte abwechseln, so daß, wenn die beiden Restgruppen eines Moleküls miteinander in Resonanz stehen, auch die normale Assoziation, wie sie bei Alkoholen, Karbonsäuren usw. bekannt ist, auf eine entgegengesetzte elektrostatische Ladung zurückzuführen ist[20]).

[20]) Vgl. hierzu A. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937), 72; desgleichen R. H. Gilette und Sherman, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1135 (1936); L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936); desgl. Meyer-Mark, Hochpolymere Chemie I (Leipzig 1940), S. 99 ff.

Der Unterschied in der Polarisation, wie sie zweifellos bei der Einwirkung einer Si-Restgruppe einerseits und einer aromatischen bzw. aliphatischen Restgruppe andererseits auf eine OH-Gruppe vorhanden sind, wird sich im Felde zweier ungleicher Restkörperladungen (Dipole) auf einen Mittelwert einstellen, der auch für die Beständigkeit der Assoziation charakteristisch ist und sicherlich eine eventuelle Kondensation beeinflußt. Daß man bei Substanzen, bei denen Kieselsäure, unter den gleichen Bedingungen wie in den vorstehenden Versuchen geschildert, ausschließlich mit NH_2-haltigen Körpern in Wechselwirkung stand, mit einer Dipolwechselwirkung zu rechnen hat, dürfte sicher sein, doch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht so weit geführt, daß man verbindliche Aussagen darüber machen könnte, auch inwieweit die OH-Gruppen oder NH_2-Gruppen bevorzugt oder schneller reagieren und welcher Art die Stickstoffbindung mit dem $SiR_n(OH)_m$-Molekül erfolgt. In Versuchen, bei denen Äthylsilikat z. B. in Gegenwart von reinem Anilin verseift wurde, entstanden unter den bisherigen Versuchsbedingungen keine Gläser. Verbindungen, die neben NH_2-Gruppen OH-Gruppen enthielten, z. B. Äthanolamin ergaben u. a. auch Esterbildung, meist wachsartige Massen. Eine genauere Untersuchung dieser Körper und der jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen bei der Wechselwirkung gleichzeitig vorhandener NH_2- und OH-Gruppen müßte eine Klärung dieser Fragen ermöglichen.

Bei einem Versuch, Aufklärung über die Art der entstehenden Produkte zu erhalten, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht[21]), bei denen das Präparat selbst als Folie diente. Es wurde ein bestimmter Verfestigungsgrad der jeweiligen Substanz durch Viskositätsmessungen ermittelt und dann die entsprechende Probe auf die Blende aufgetragen, wobei in kürzester Zeit eine Trocknung bzw. Filmbildung erfolgte. Durch die Gunst der Verhältnisse ist es hierbei möglich, in sehr dünner Schicht eine netz- oder wabenartige Struktur zu erhalten, wie Fig. 10 zeigt. Bei der Originalaufnahme betrug die Vergrößerung 1:14000. Bei dreifacher Nachvergrößerung ergab sich für den Durchmesser einer „Netzmasche" ca. 1 mm, was einer Größe von ca. 250 Å entsprechen würde (bei einem Präparat von 1 Mol Glyzerin mit 1 Mol Tetraäthylsilikat, verdünnt mit Äthylalkohol, unter den eingangs geschilderten Versuchsbedingungen).

Auf Grund der bisherigen Ausführungen und Untersuchungen dürfte die „Netz-" oder „Wabenstruktur", die schon früher von zahlreichen Forschern auch für kleinste Aggregate angenommen worden ist[22]), charakteristisch für kieselsäurehaltige Präparate sein, insbesondere auch für diese organischen Systeme.

Diese netzartigen Gebilde sind auch die Ursache der Verfestigung des Geles, wobei die einzelnen Netzelemente aus zum Teil durch mehrwertige Alkohole untereinander verbundenen Elementarkörperchen bestehen, wie im folgenden durch die Röntgenaufnahmen gezeigt wird.

Zur weiteren Klärung der entstehenden Reaktionsprodukte wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt.

Betrachtet man einmal den Vorgang der Kieselsäurepolymerisation, so entstehen hierbei Si—O—Si-Ketten und Verzweigungen, wie eingangs in dem Schema Fig. 3 dargelegt. Dies entspricht einem Ordnungszustand der SiO_4-Tetraeder zu einander und würde bei großen Molekülen im Idealfall dem kristallisierten Zustand, etwa dem Cristobalit entsprechen. Diese Erscheinung mußte demgemäß röntgenographisch bei den Polykieselsäureestern erfaßbar sein. Von L. Krejci und E. Ott[23]) war durch Röntgenaufnahmen an Kieselgel die Entstehung kristalliner Bereiche bei normalen Temperaturen angenommen worden unter Hinweis auf die cristobalitartige Struktur der Röntgendiagramme[24]). I. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper[25]) hatten gleichfalls für Glas die Vermutung ausgesprochen, daß bereits kleinste Ordnungsbereiche im Sinne von Cristobalitkriställchen vorhanden sind. Gegenüber dieser Cristobalithypothese hatte B. E. Warren[26]) ernsthafte Bedenken

[21]) Die elektronenoptischen Aufnahmen wurden im Laboratorium für Übermikroskopie der Fa. Siemens & Halske AG. gemacht, wofür ich zu besonderem Dank verpflichtet bin.

[22]) Vgl. hierzu C. v. Nägeli, Theorie der Gärung (München 1879), 98, 126; Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten (Heidelberg 1900); R. Zsigmondy, Kolloidchemie I (1927), 54ff.; II (1927), 73ff.; desgleichen Quincke, Hardy, Wo. Ostwald.

[23]) L. Krejci und E. Ott, J. physic. Chem. **35**, 2061 (1931).

[24]) Auch in der u. a. von Nägeli in bezug auf Gallerte aufgestellten Theorie wird das Vorhandensein kleinster Kriställchen angenommen.

[25]) I. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper, Z. Kristallogr. **75**, 196 (1930); J. Glass Techn. **14**, 219 (1930).

[26]) B. E. Warren, Z. Kristallogr. A **86**, 349 (1933); Phys. Rev. **45**, 657 (1934); J. Amer. ceram. Soc. **17**, 249 (1934); vgl. auch insbesondere W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Auflage (Leipzig 1941), 147ff.

geltend gemacht und auf die tiefliegenden Unterschiede hingewiesen zwischen der Kristallithypothese und seiner Auffassung über das Vorhandensein einer Netzwerkstruktur im Sinne von Zachariasen. Andere Autoren[27]) hatten dann versucht, den Gegensatz der beiden Theorien zu überbrücken. Sie definierten das Kieselglas als ein im thermischen Ungleichgewicht eingefrorenes Aggregat von Molekülkomplexen, die um so kristallähnlicher sind, je mehr Zeit sie hatten, sich zu ordnen.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Produkte gestatten nun die Polymerisation der Kieselsäure und die Entstehung von Kieselgläsern bei Temperaturen von 20° zu untersuchen und den jeweiligen Polymerisationsgrad bzw. Ordnungszustand lediglich durch Konzentrationseffekte zu beeinflussen. In allen genauer untersuchten Fällen der alipahtischen Kieselgläser, z. B. Glykol-Kieselglas, Glyzerin-Kieselglas, Tabelle I, erhält man im Röntgendiagramm fünf diffuse Interferenzringe verschiedener Intensität[28]).

Sehr verschieden davon sind die Röntgendiagramme aromatischer Kieselgläser bzw. ihrer faserigen Endprodukte.

Tabelle I[29]).

Glyzerin-Kieselglas*) mit Alkohol polym. 0,78 Mol Glyzerin	Glykol-Kieselglas**) ohne Alkohol polym. 2,44 Mol Glykol	Glykol-Kieselglas**) mit Alkohol polym. 2,72 Mol Glykol	Tabaschir*)
8,03 Å	8,4 Å	11,01 Å	12,98 Å
3,78	3,96	3,48	3,96
2,03	2,14	2,17	2,1
1,41	1,43	1,43	1,44
1,23	1,25	1,22	1,21

*) Gepulvert in Markröhrchen. **) Stäbchen aus dem Präparat geschnitten aufgenommen mit CuKα.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse ist durch die Tatsache einigermaßen erschwert, daß man bei den aliphatischen Verbindungen stets sehr diffuse Ringe ausmessen muß, die sich untereinander hinsichtlich der Schwärzungsmaxima voneinander unterscheiden. Dabei stellte sich allerdings eine gewisse Gesetzmäßigkeit heraus, die geeignet ist, die zahlreichen Unterschiede zu klären, die die verschiedenen Autoren z. B. für die stärkste Interferenz finden, die im Cristobalitdiagramm der Interferenz $d = 4{,}05$ Å[30]) entspricht. In Tabelle II ist für vier verschiedene Glyzerin-Kieselgläser der dieser Linie entsprechende d-Wert angegeben, wobei der Konzentrationseffekt, wenn auch sehr gering, deutlich in Erscheinung tritt. Die bei hoher Glyzerinkonzentration sehr langsam polymerisierte Kieselsäure käme demnach dem reinen Cristobalitwert am nächsten, wobei man annehmen muß, daß eine weitere Brückenbindung der Cristobalitkriställchen untereinander zum Teil durch Glyzerinverkettung bzw. Einlagerung stattfindet.

Tabelle II.

Nr.	Glyzerinkonzentration in Mol	D in Å
1	3	4,43
2	1,63	4,33
3	1,54	4,33
4	0,78	4,03

Die Glyzerinkonzentration bezieht sich jeweils auf ein Mol Tetraäthylsilikat + 4 Mol C_2H_5OH + 1 Mol H_2O.

Durch Änderung der Polymerisationsbedingungen war es weiterhin möglich, die Intensität des zweiten Interferenzringes [entsprechend 4,05 Å[30]) beim Cristobalit] zugunsten des innersten Interferenzringes zu schwächen, womit die auffallende Tatsache geklärt wäre, daß Clark und Mitarbeiter[31]) einen Wert von 7,1 Å für den stärksten Ring erhielten. Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen d-Werte für die innerste Interferenz hatten allerdings einen Wert von ca. 8 Å, wie aus Tabelle I hervorgeht. Lediglich bei Glykolkieselglas liegt der Wert bedeutend höher; eine Erklärung für diese Erscheinung ist zur Zeit noch nicht möglich.

[27]) Vgl. W. Eitel, loc. cit.

[28]) Für die Möglichkeit zur Durchführung eines Teiles der Röntgenaufnahmen im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität bin ich Herrn Prof. Günther zu besonderem Dank verpflichtet.

[29]) Für die Möglichkeit zum Photometrieren der Röntgenfilme im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik danke ich Herrn Prof. Menzer und besonders Herrn Dr. Borrmann für seine liebenswürdige Beratung und Unterstützung.

[30]) Wert von B. E. Warren angegeben, J. Amer. ceram. Soc. **17**, 261 (1934).

[31]) Vgl. B. E. Warren, Z. Kristallogr. A (86) **1933**, 351.

Die Genauigkeit dieser Aufnahmen erlaubt es jedoch keinesfalls, bereits quantitative Schlußfolgerungen aus den vorstehenden Ergebnissen zu ziehen.

Bei einem Vergleich der auf synthetischem Wege hergestellten Organosilikate mit den in der Natur vorkommenden Verbindungen, wie sie z. B. im pflanzlichen und tierischen Organismus vorhanden sind, ergab sich nun insofern eine interessante Feststellung, als die pflanzlichen Kieselsäurederivate anscheinend vorwiegend aliphatischen Charakter, die im tierischen Organismus dagegen auch aromatischen Charakter zeigen. Das Röntgendiagramm von Tabaschir[32]) Tabelle I gab die bereits erwähnten fünf diffusen Ringe der aliphatischen Körper mit geringen Verschiebungen gegenüber z. B. dem Glykolkieselglas (ausgenommen die innerste Interferenz). Ganz anders war aber das Diagramm einer aus Gänsefedern bzw. silikotischen menschlichen Lungen isolierten Substanz, bei denen es sich um vorwiegend aromatische Verbindungen handelt[33]). Hier zeigt das Röntgendiagramm drei diffuse Interferenzen bei ca. 2,15; 4,22; 9,79 Å. Die Interferenz bei ca. 2,15 Å ist in den aliphatischen Kieselgläsern äußerst schwach und sehr diffus, dagegen bei den genannten aromatischen Kieselsäureverbindungen sehr viel intensiver und weniger diffus. Diese zum Teil sehr charakteristischen Diagramme haben u. a. einen Nachweis von organischen Kieselsäureverbindungen z. B. in Staublungen ermöglicht[34]).

Bei den aromatischen Verbindungen scheint den bisherigen Diagrammen zufolge eine Polymerisation der Kieselsäure zum Teil stärker gehemmt zu sein (möglicherweise durch sterische Abschirmung) als bei den aliphatischen; genaue Einzelheiten können erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden, insbesondere auch das Entstehen scharfer Liniendiagramme bei den Modellkörpern der Phenolkieselgläser zum Beispiel.

Die Röntgenaufnahmen der aliphatischen Kieselgläser haben immerhin gezeigt, daß der Einbau der Kieselsäure in die organische Substanz mit z. B. kleinsten Cristobalitkriställchen erfolgen kann, die dann zum Teil als Polykieselsäuren[35]) wirksam sind. Dieser Einbau muß jedoch nicht Cristobalitkriställchen zur Voraussetzung haben, ein Netzwerk nach Art des von Zachariasen postulierten ist unter gegebenen Bedingungen ebenso wahrscheinlich, wobei jedoch ein gewisser Ordnungszustand vorausgesetzt werden muß.

Die Vernetzung der Elementarkörperchen erfolgt hierbei einerseits z. B. durch mehrwertige Alkohole oder andere OH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen, andererseits durch Brückenbindung zwischen den Elementarkörperchen.

[32]) Herrn Prof. Liesegang bin ich für die Überlassung einer Tabaschir-Probe zu großem Dank verpflichtet.

[33]) Näheres über die Röntgenaufnahmen silikotischer Lungen usw. siehe bei Luise Holzapfel, Organische Kieselsäureverbindungen IV. Arbeitsmedizin Heft 21.

[34]) Vgl. hierzu Luise Holzapfel, Naturwiss. **30**, 185 (1942), ausführliche Einzelheiten siehe [33]) loc. cit.

[35]) Siehe S. 382, Fig. 3.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Züchtungsforschung, Erwin-Baur-Institut, Müncheberg/Mark.

Weitere Untersuchungen über das Ausfrieren von Kolloiden und Kolloidgemischen

im Hinblick auf die plasmatische Frostresistenzforschung an Pflanzen.*)

Von H. Ullrich und P. van Veen. (Eingegangen am 22. Mai 1942)

1. Auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft des vergangenen Jahres hat der eine von uns gelegentlich eines Vortragsreferates schon über Strukturänderungen beim Ausfrieren von Gelen berichtet (Ullrich, 1941). Daselbst ist auch schon manche Begründung angeführt worden für die Beschäftigung gerade der Biologen mit dem Problem des Ausfrierens von Kolloiden, die als vereinfachte Modelle der lebenden protoplasmatischen Substanz herangezogen werden können. Die ersten diesbezüglichen Versuche stammten von Vogel (1820), dessen Ergebnisse von Göppert (1830) biologisch weiterverwertet wurden. Weitere Studien von Molisch (1897) sind im Vortrag bereits zum Ausgangspunkt der Ausführungen gewählt worden. Die Molisch'schen Untersuchungen über das Ausfrieren von Gelen haben durch Liesegang eine Kritik erfahren, die seitens Molisch aber so stichhaltig widerlegt

*) Mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

werden konnte, daß wir dessen Arbeit als grundlegend für unsere weiteren Betrachtungen auffassen können. Nur in einem einzigen Falle hat die für solche Probleme eigentlich zuständige physikalische Chemie direkte Beiträge zum biologischen Frostresistenzproblem geliefert mit der Arbeit von Fischer (1911), die dem derzeitigen Stand der Kolloidik entsprechend zwar in ihren grundsätzlichen experimentellen Ergebnissen für den Biologen von unwandelbarem Wert sind, in ihrer Ausdeutung aber den heutigen Anschauungen verständlicherweise nicht mehr entsprechen.

Inzwischen sind wenigstens Teilfragen des Ausfrierens von Kolloiden in rein physikalisch-chemischer Hinsicht mannigfach in exaktester Weise bearbeitet worden, so z. B. die Volumänderungen, die Kalorik, die Flüssigkeitsabscheidungen einschließlich der Abtrennung löslicher Anteile (Salze und sonstige kryohydratbildende Substanzen), die Polarisationsoptik usw. (Callow, Foote und Saxton, Hardy, Moran, Rohonyi usw.). Jedoch sind diese Einzelergebnisse bisher nur zum Teil seitens des Biologen für die Bearbeitung des Frostresistenzproblems herangezogen worden (z. B. bei Fuchs, Kessler, Kessler und Ruhland, Levitt und Scarth, Luyet, Siminovitch).

Es ist daher entsprechend dem fortgeschrittenen Stand der zuständigen biologischen Grundlagenforschung, nämlich der Kolloidik, im Hinblick auf die biologischen Frostresistenzfragen, zweifellos an der Zeit, das Problem von neuem unter den jetzt gültigen Gesichtspunkten aufzurollen, wozu die soeben zitierten biologischen Arbeiten hinführen, ebenso aber die derzeitig wesentlich veränderten und präzisierten Vorstellungen über den Plasmafeinbau (z. B. Bungenberg de Jong (1936), Frey-Wyssling (1938), Lepeschkin (1924), Pfeiffer (1940)] sowie die chemischen Studien über die Plasmazusammensetzung [vergleiche dazu Kiesel (1930)].

Unsere Studien nehmen also derzeit ihren Ausgang von der Vorstellung, daß es sich beim Protoplasma um ein Gelgemisch von verschiedenen Graden der Verschiebbarkeit handelt, das in flüssigem Zustande Strukturviskosität (Pfeiffer) zeigt und dessen Komponenten im wesentlichen sein könnten: Eiweiße verschiedener Struktur und Zusammensetzung, Kohlehydrate von der chemischen Natur des Pektins bzw. zelluloseartige Substanzen, Lipoide von der Natur des Lezithins (bei Tieren eventuell auch Cholesterin) sowie möglicherweise, wenn auch in geringen Spuren, Neutralfette und Fettseifen und schließlich echte wässerige Lösungen mit einem Gehalt an Zuckern, Neutralsalzen und sauren Salzen verschiedener Konstitution und Struktur sowie verschiedenen Dissoziations- und Hydrolysegrades. Indem wir hier noch keinerlei Stellung nehmen zu der Frage, ob diese soeben erwähnten Substanzen in wässerigen Lösungen als Dispersionsmittel im Protoplasma aufzufassen sind oder ob die erwähnten organischen Komponenten als Lösungsmittel für Wasser und die darin gelösten Stoffe betrachtet werden müssen, haben wir unsere experimentellen Untersuchungen einfach auf Grund der Tatsache, daß der Wassergehalt im Protoplasma in seinem hochvitalen Zustand mit 80 bis 96 Proz. überwiegt (vgl. Kiesel 1930), mit in Wasser dispergierten Kolloiden begonnen. Da dabei nicht alle oben erwähnten Substanzen im gleichen Ausmaße wirksam sind und zudem bei beschränkter Arbeitskraft auch nicht in unsere Untersuchungen alle einbezogen werden konnten, haben wir uns modellmäßig auf das Studium von Gelatine, Agar, Pektin, Lezithin bezüglich der kolloidbildenden Komponenten, bezüglich der echten organischen Lösungen auf Zucker, Harnstoff und bezüglich der Salze auf die als Puffersubstanz notwendigen sowie zusätzlich auf KCNS beschränkt. Letzteres wurde insbesondere deshalb herangezogen, weil es in der Lage ist, das Protoplasma in reversibler Weise stark aufzuquellen [vergleiche Strugger (1935), de Haan (1933)]. Wir sind uns von vornherein bewußt, daß wir auf Grund dieser etwas willkürlichen Auswahl keineswegs in der Lage sein können, naturgetreue Bilder des physiko-chemischen Ablaufs der Frostschäden im Plasma zu erhalten. Doch kommt es hierauf zunächst weniger an als vielmehr darauf, aus den sich modellmäßig ergebenden Abläufen zu einem kausalen Verständnis der am Protoplasma selbst stattfindenden Veränderungen zu gelangen.

Bezüglich der Gelatine, des Agars und Pektins sind gewisse Änderungen des Erweichungspunktes durch das Ausfrieren bei ersterer sowie Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration von Ullrich (1941) bereits erwähnt worden. Im übrigen gaben die Versuche folgendes Bild:

Bei Gelatine (Gelita, Gold von der Firma Dr. Grübler und Co., Leipzig) sind die beim Ausfrieren auftretenden Strukturen — Fasern oder Balken und Platten (hier wegen ihres mikroskopischen Bildes meist kurz „Fasern" genannt), Tropfen und Spalten — in hohem Maße von dem p_H-Wert der Lösung abhängig. Bei niedrigem p_H ist die Bildung von Fasern gehemmt, dagegen die Tropfenbildung sehr deutlich. Wahrscheinlich muß dies einem partiellen Abbau der großen Gelatinemolekeln durch die hohe Wasserstoff-

ionenkonzentration zugeschrieben werden. Durch Variation der Gelatinekonzentration wurde das Bild kaum verändert, soweit diese sich im Gebiet der Fließbarkeit bei Zimmertemperatur bewegt. Beim Ausfrieren von Gelatine-Gelen bei höherer Substanzkonzentration werden die Faserstrukturen immer deutlicher und verschwinden die Tropfen, weil die Gelatine beim Auftauen das ausgefrorene Wasser zum Teil wieder aufnimmt und nach dem Auftauen bloß Spalten zwischen den Fasern übrigbleiben. Die Viskosität des Gels ist zu hoch, als daß das freie Wasser sich zu Tropfen vereinigen und sich abrunden kann [vergleiche Hardy (1926)]. Die Viskosität der Gele wird im Zusammenhang mit dem Auftreten von Faserstrukturen erhöht in dem Sinne, daß der Erweichungspunkt immer höher liegt als vor dem Ausfrieren.

Kühlen wir die Gelatine stufenweise ab auf — 5° C und anschließend auf — 10° C oder erst auf — 10° C und dann auf — 15° C, dann ist nach dem Auftauen die Faserstruktur und damit die Doppelbrechung der Fasern dieselbe, als wenn die Gelatine nur auf — 5° bzw. — 10° C abgekühlt war. Die primäre Strukturfixierung ist also sehr ausgeprägt. Auch hier gilt wieder die Bemerkung, daß ein zu großer Unterschied zwischen primärer Ausfriertemperatur und Minimaltemperatur diese Eigentümlichkeit aufhebt, d. h. daß, wenn nach dem ersten Abkühlen auf — 5° C die Temperatur auf — 20° C erniedrigt wird, die zuerst gebildeten Strukturen unter dem Einfluß der tieferen Temperatur geändert werden. Die Grenze liegt hier bei einer Temperaturerniedrigung um etwa 10° C.

Die Volumenexpansion beim Ausfrieren ist besonders bei Zusatz von Harnstoff und Rhodankalium sehr stark. Dies wurde zunächst nicht messend verfolgt, sondern machte sich bei sehr niedrigen Temperaturen (ab — 15° C) störend bemerkbar durch das Sprengen der benutzten Proberöhrchen.

Die Doppelbrechung der nach dem Ausfrieren gebildeten „Fasern" ist p_H-abhängig. Sie hat immer das negative Vorzeichen, wenn wir sie in der „Faser"-Längsrichtung messen (vergleiche Ullrich, 1941). Die experimentelle Analyse dieser Erscheinung ist bisher noch nicht gelungen[1]).

Zusatz von Rhodankalium hat eine viskositätsvermindernde Wirkung auf die Gelatinegele, so daß bei hoher KCNS-Konzentration (1 m) auch die Faserstrukturen nicht mehr auftreten. Gleichfalls verschwinden die Tropfen. Diese Vorgänge sind wiederum abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration in dem Sinne, daß im sauren Bereich durch den Abbau von Gelatinemolekeln die Strukturen bei niedriger Salzkonzentration schneller verschwinden als bei p_H 7,0.

Der Gedanke liegt nahe, daß hier nicht die Temperatur, bei der Eisbildung auftritt, als Hauptbedingung für die Entstehung von irgendwelchen Strukturen maßgebend ist, sondern vielmehr die Differenz zwischen Unterkühlungstemperatur und erreichter Minimaltemperatur. In unserem Falle kühlten wir auf — 10° C ab, während die molare Gefrierpunktserniedrigung des KCNS etwa 8,3° C beträgt. Wir dürfen also bei Zusatz von KCNS annehmen, daß eine Anzahl von Faktoren ihre unterschiedlichen Wirkungen kombinieren: 1. der p_H-Wert, 2. die Temperaturdifferenz zwischen Unterkühlungstemperatur und Minimaltemperatur und 3. darüber hinaus die hydratisierende Wirkung und die Ionenaktivität des KCNS.

Auch bei Zusatz von Harnstoff treten dieselben Erscheinungen auf. Die Erweichungstemperaturen werden zwar nicht so stark erniedrigt, und es bleiben auch die Faserstrukturen bei höherer Harnstoffkonzentration (1 m) bestehen als bei Zusatz des KCNS.

Zucker (Saccharose und Glukose) zeigen eine ähnliche Wirkung wie KCNS und Harnstoff. Jedoch liegen die Erweichungspunkte nach dem Ausfrieren noch beträchtlich höher als bei Zusatz von Harnstoff.

Bei der Durchführung unserer Versuche wurden immer drei verschiedene Pufferlösungen verwendet: 1. der Puffer der 3-basischen Zitronensäure in 0,1 m Konzentration, 2. ein Phosphatpuffer (ebenfalls 3-basische, aber anorganische Säure) in 0,1 m Konzentration und 3. der Apfelsäurepuffer (der 2-basischen Säure). Ein Unterschied bei der Verwendung dieser verschiedenen Pufferlösungen konnte bei der Strukturbildung nach dem Ausfrieren der Gelatine nicht festgestellt werden (vergleiche die Diskussionsbemerkung zum Vortragsreferat Ullrich 1941). Ebensowenig zeigte sich durch sie ein Einfluß bei den nun zu besprechenden Agarmischungen.

Bei Agar (von der Firma Grübler und Co., Leipzig) sind die Verhältnisse grundlegend verschieden von denen der Gelatine. Die Strukturbildung und im Zusammenhang damit die Viskosität ist, wie schon im Vortrag erörtert wurde, weitgehend unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, doch in hohem Maße abhängig von der verwendeten Agarkonzentration. Auch treten die Tropfenbildungen nicht so stark in den Vor-

[1]) Vgl. die Diskussionsbemerkung Schmidt's zum Vortragsreferat Ullrich (1941).

dergrund. Dies heißt nichts anderes, als daß beim Agar mit zunehmender Konzentration die Hydratation stärker ansteigt als bei der Gelatine. Die primäre Strukturfixierung tritt nicht so deutlich hervor wie bei der Gelatine, obwohl sie zweifelsohne vorhanden ist. Die Differenz zwischen primärer Ausfriertemperatur und minimaler Temperatur, die wir brauchen, um die primäre Struktur zu beeinflussen, ist dementsprechend nicht so groß (7—8° C). Auch hier ist die Volumenexpansion beim Ausfrieren besonders unter Zusatz von Harnstoff und KCNS erheblich größer als ohne diese Stoffe, im Vergleich zur Gelatine aber geringer, was aus der Grenze der osmotischen Konzentrationen in den Lösungen hervorgeht, bei welcher das Bersten der Reagenzröhrchen eintritt.

Über die optische Aktivität der entstandenen „Fasern" wurde schon früher eingehender gesprochen (vergleiche Ullrich 1941). Sie ist im untersuchten Bereiche nicht vom p_H-Wert abhängig, wohl aber von der Konzentration und von der Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt werden. Bei + 2° C ist die spezifische Doppelbrechung bei Konzentrationen unterhalb 1,3 Proz. Agar positiv, bei höheren negativ. Es findet also ein Wechsel des Vorzeichens statt.

Durch Zusatz von KCNS oder Harnstoff wird die Struktur nach dem Ausfrieren im Vergleich zu der in reinem Zitratpulver nicht wesentlich geändert. Bei Zusatz von Zucker wird sie aber undeutlicher.

Für die nächsten Untersuchungen an Pektin wurde ein Präparat „für wissensch. Zwecke" von Theodor Schuchardt, Görlitz, verwendet, das den Pomosinwerken, Frankfurt a. M., entstammt. Es ist nur in hochkonzentrierter Lösung unter bestimmten Bedingungen als Gel zu erhalten. Wir arbeiteten mit einer 2 Proz. davon enthaltenden Lösung, die beim Ausfrieren folgende Eigentümlichkeiten aufwies: Die „Faserstrukturen" waren unter allen Umständen sehr schwach. Viel deutlicher war die Bildung von Tropfen und Flockungen, die im Extrem unterschieden werden können als faserige Flockung und Flockung durch Tropfenzusammenlagerung. Alle Übergangsstadien hierzwischen wurden beobachtet, so daß es fraglich wird, ob hier ein prinzipieller Unterschied in struktureller Hinsicht überhaupt besteht. Die Annahme liegt nahe, daß die faserige Flockung durch Zusammenlagerung von submikroskopischen Tropfen entsteht.

Die Strukturbildung zeigt sich in gleichem Sinne wie bei Gelatine von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Eine Erhöhung der Pektinkonzentration ruft keine Strukturänderungen hervor, bei Erniedrigungen derselben werden gar keine Strukturen mehr gebildet. Eine primäre Strukturfixierung ist zweifelhaft. Die höchste Temperaturdifferenz, bei der die primäre Strukturierung erhalten bleibt, ist nur 3—4° C für den Fall, daß die primäre Ausfriertemperatur — 5° C beträgt. Die Volumenexpansion beim Ausfrieren ist bei niedrigen Temperaturen (—15°C) wieder deutlich bemerkbar. Die Doppelbrechung ist, wenn feststellbar, sehr schwach und konnte daher nicht messend verfolgt werden. Das Gesichtsfeld des Mikroskops war immer, auch bei gekreuzten Nikols, etwas erhellt durch die vielen kleinen Tröpfchen, die sich beim Ausfrieren gebildet haben.

Bei Zusatz von KCNS, Harnstoff und Zucker werden die Strukturen stark beeinflußt. Auch hier gilt wieder, daß die Wirkung im sauren Bereich stärker ist als im neutralen. Die Strukturen bleiben bei etwas höherer Harnstoffkonzentration besser erhalten als bei Zusatz von KCNS bzw. Zucker. Die Volumenexpansion beim Ausfrieren wird aber hier erst bei niedrigeren Temperaturen (— 15° C) deutlich bemerkbar.

Das Lezithin schließlich konnte nicht so ausführlich untersucht werden als die zuvor beschriebenen Kolloide, weil es nur in einer 0,7proz. Lösung nach dem Verfahren von Bungenberg de Jong und Westerkamp (1931) über die Lösung in Isopropylalkohol als hydrophiles Sol aus Sojabohnenlezithin hergestellt werden konnte, was leider die bisher zu erreichende Höchstkonzentration darstellt[2]). Es fehlen dadurch also die Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit und weiter sind durch das Ausfrieren dieses stark verdünnten Sols keine „Fasern" entstanden, sondern nur mehr oder weniger deutliche Tropfen, die in Größe und Anzahl wieder durch die Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt werden und zwar derart, daß im sauren Bereich (p_H 3,0) eine Flockung schon makroskopisch beobachtet werden konnte, die bei p_H 5,0 einen Übergang bildete zu dem Zustand bei p_H 7,0, in dem ziemlich viele große Tropfen vorhanden waren. Bei niedriger Ausfriertemperatur war die Flockung etwas stärker, aber es zeigte sich keinerlei primäre Strukturfixierung bei stufenweisem Abkühlen. Bei Anwesenheit von KCNS, Harnstoff oder Zucker in Konzentrationen von $^1/_4$ m und höher wird die Tropfenbildung stark beeinflußt. Die Tropfen werden nämlich kleiner, und es entsteht eine stärkere Flockung. Die Flocken sind zwar im Umriß länglich, doch es ist im Mikroskop

[2]) Höhere Konzentrationen scheinen nur bei Gegenwart von Schutzkolloiden erreichbar.

deutlich zu erkennen, daß sie aus sehr kleinen Tröpfchen zusammengesetzt sind. Wir finden hier also bestimmte faserähnliche Strukturelemente, die durch reihenförmige Aneinanderlagerung von Tropfen entstanden sind. Besonders Zucker beeinflußt die Tropfenbildung sehr stark, so daß durch $^1/_4$ m Saccharose bereits alle diese Strukturen verschwinden. Eine Volumenexpansion während des Ausfrierens, erfaßbar durch Zersprengen der Versuchsröhrchen, konnte nicht beobachtet werden.

* * *

2. Überblicken wir die in kurzer Form bisher etwas zusammengedrängt dargestellten Resultate[3]), so ergibt sich wohl entsprechend der zufällig von uns gewählten Reihenfolge der Untersuchungen eine graduelle Abstufung der Erscheinungen, die man am besten aus der beistehenden Tabelle I übersichtlich erfassen kann. Ein kausales Verständnis derselben ist aber vorerst nicht möglich, schon deshalb, weil unsere als Tastversuche zu bewertenden Ergebnisse keine quantitative Behandlung der bisher dargelegten Beziehungen erlauben. Dennoch erschien es uns aus biologischen Gründen erforderlich, auch die zweifellos viel kompliziertere Frage des Ausfrierens gemischter Kolloide rein experimentell anzuschneiden. Sind hier wieder die Grundzüge des Schemas I zu erkennen? Zur Klärung dieser Frage wurden die folgenden Kolloidgemische geprüft: Gelatine—Pektin, Gela-

Tabelle I. Übersicht der Untersuchungen an einfachen Kolloiden.

	Gelatine	Agar	Pektin	Lezithin
Primäre Strukturfixierung	+ +	+	±	—
p_H-Abhängigkeit der primären Strukturbildung	+	—	+	±
Konzentrationsabhängigkeit der primären Strukturbildung	±	+	—	?
Volumenexpansion	+ +	+	+	—
Doppelbrechung	+ +	+	+	—
Sinn der Doppelbrechung	—	+ nach — p_H-abhängig	+	—
Einwirkung von Zucker auf die Strukturen	+	+	+	+ +
Einwirkung von Harnstoff auf die Strukturen	+	—	+	+
Einwirkung von KCNS auf die Strukturen	+	—	+	+

tine—Lezithin, Pektin—Lezithin und schließlich Gelatine—Pektin—Lezithin. Der Agar interessierte uns in diesem Zusammenhang nicht direkt. Auch ist er für die technische Verarbeitung zu umständlich, weil er im Vergleich mit den anderen Kolloiden einen temperaturmäßig zu hoch gelegenen Erweichungspunkt besitzt.

Das untersuchte Kolloidgemisch Gelatine—Pektin wurde zusammengestellt aus 2 Proz. Gelatine und 2 Proz. Pektin wiederum unter Verwendung von Zitrat-, Phosphat- und Apfelsäurepuffer (jeweils 0,1 m). Es wurde während 36 Stunden auf — 10° C abgekühlt. Die Beobachtungen nach dem Auftauen bei + 2° C wurden auch bei dieser Temperatur im Vorraum des Gefrierraumes durchgeführt. Die primäre Strukturfixierung ist hier wieder sehr ausgeprägt. Die gebildeten „Fasern" werden von der Wasserstoffionenkonzentration sehr stark beeinflußt. Bei p_H 3,0 überwiegen die Tropfen und sind die Fasern stark in den Hintergrund gedrängt, bei p_H 7,0 fallen besonders die Faserstrukturen auf. Eine Erhöhung des Erweichungspunktes nach dem Ausfrieren im Vergleich zu dem des ungefrorenen Gemisches, die bei p_H 7,0 6,5° C weniger beträgt als bei p_H 3,0, geht hiermit parallel. Dies ist also das umgekehrte wie bei reiner Gelatine, wo der Erweichungspunkt gerade bei p_H 7,0 höher liegt als bei p_H 3,0. Die Konzentration der Kolloidkomponenten des Gemisches beeinflußt die Strukturbildung sehr wenig. Die Volumenexpansion muß, besonders bei Zusatz von Harnstoff und KCNS, sehr stark sein, denn es werden von einer Konzentration von 0,5 m an die Proberöhrchen beim Ausfrieren durchweg gesprengt.

Die gebildeten faserförmigen Strukturen zeigen keine optische Aktivität, obwohl die beiden Komponenten allein wohl eine Doppelbrechung in den Balken nach dem Ausfrieren aufweisen, die aber verschiedene Vorzeichen hatten und direkt einander nicht aufheben würden (vergleiche Ullrich 1941).

Bungenberg de Jong und Sengers (1934) haben sich eingehend mit einem komplexen Gel aus Gelatine und Gummiarabikum befaßt und kamen zum Schluß, daß es sich dabei um ein

[3]) Die ausführliche Veröffentlichung der experimentellen Daten wird van Veen vornehmen.

„mizellares" Gerüst von Gelatine handelt, zwischen welchem das Gummiarabikum als Sol sich kapillar befindet. Ein ähnlicher Fall liegt hier vor. Das Pektin als Sol ist im „mizellaren" Gerüst der Gelatine eingelagert und verhindert dadurch teilweise die enge und gerichtete Zusammenlagerung der Molekeln. Es entstehen daher wohl mikroskopisch sichtbare, faserähnliche Strukturen, doch deren makromolekulare Strukturierung ist offenbar nicht so, daß polarisationsoptisch eine Phasendifferenz beobachtet werden kann. Merkwürdig ist das Verhalten bei Zusatz von Saccharose. Bei p_H 3,0 besteht noch eine absolute Erweichungspunkterniedrigung im Vergleich mit Gelatine und Pektin ohne Zusatz. Bei p_H 7,0 aber sind alle Erweichungspunkte im Vergleich mit dem Wert in reinem Puffer erhöht. Die „Fasern" sind sehr ausgeprägt, aber es war auch hier keine optische Aktivität zu beobachten. Dies ist der einzige uns bisher bekannte Fall, bei dem in einem biologisch sehr wohl denkbaren p_H-Bereich sowohl eine Senkung als eine Erhöhung des Erweichungspunktes, also eine Umkehrung stattfindet. Bei Zusatz von Harnstoff in höherer Konzentration (1 m) wird das Gemisch wieder visköser als bei Zusatz von 0,25 m Harnstoff. Die Tropfenbildung ist hier auch verwickelter. Bei Zusatz von 0,25 m Harnstoff und auch 0,25 m KCNS sind makroskopisch oben und unten im Proberöhrchen bräunliche Trübungen zu erkennen. Mikroskopisch zeigen sich in der oberen Schicht Haufen von sehr kleinen Tropfen, die hauptsächlich Pektin enthalten, unten ebenfalls sehr kleine Tropfen, aber von Gelatine. Polarisationsoptisch konnte bestätigt werden, daß es sich hier ihrer chemischen Natur nach um zwei verschiedene Typen von Tropfenbildungen handelte. Vergleichende Messungen im gleichen Präparat wiesen nämlich aus, daß der Tröpfcheninhalt eine ungleichsinnige Drehung der Polarisationsebene hervorrief. Die Größe der Tropfen war annähernd gleich, so daß auch die Dicke der beobachteten Tropfen als gleich angenommen werden darf. Absolute Werte sind dagegen nicht zu ermitteln, weil die Konzentration der Gelatine und des Pektins darin unbekannt ist. Jedenfalls aber läßt diese Beobachtung eine Aussage über den Inhalt der Tröpfchen zu, weil die Drehungsrichtung zur Kompensation grundsätzlich verschieden war.

Es haben also sehr verwickelte Entladungsprozesse stattgefunden, wobei einerseits die Gelatine und andererseits das Pektin als Teilnehmer dem Harnstoff gegenüber auftritt. Es muß sich also wohl um zwei Autokomplexkoazervate handeln, die nebeneinander aufgetreten sind, wobei das Pektinkoazervat bei wachsender Salzkonzentration am längsten erhalten bleibt in Übereinstimmung mit den Befunden bei Pektin und Gelatine. Die Erwägung einer Komplexkoazervation zwischen Gelatine und Pektin wird nämlich durch die Tatsache ausgeschlossen, daß die Tropfenbildung bei p_H 5,0 und höher auch auftritt, also außerhalb des isoelektrischen Punktes des Pektins und der Gelatine, was nach Bungenberg de Jong nicht möglich ist.

Eine andere Erklärung für diese Tropfenbildung würde aber möglich, wenn wir die Angabe verschiedener amerikanischer Autoren [Beek und Sokne (1939), Krämer und Dexter (1927)] über die Lage des IEP bei Gelatine berücksichtigen. Hiernach soll die Gelatine einen zweiten IEP besitzen, bzw. die Angabe des IEP bei p_H 4,8—4,9 auf der Säureeinwirkung oder anderen chemischen Veränderungen beim Herstellen der Gelatine aus Kollagen beruhen. Nach Küntzel (1929) ist das aber ein grundsätzlicher Irrtum. Der Schluß aus dem Quellungsverhalten der Gelatine bei Phosphatpufferung im alkalischen Bereiche ist deshalb unzulässig, weil nachweisbar eine reine Salzquellung, hervorgerufen durch K_2HPO_4, vorliegt. Die Theorie Bungenberg de Jong's kann dann in diesem Bereiche nicht ohne weiteres herangezogen werden.

Die Wirkung des KCNS ist, was die Balkenbildung anbelangt, ganz ähnlich wie bei Zusatz von Harnstoff.

Die nächstfolgenden Kolloidgemische können nunmehr summarisch besprochen werden. Wegen Einzelheiten verweisen wir auf die Tabellen II bis V.

Tab. II. Ausfrierversuche mit Gelatine, Pektin und Lezithin bei verschiedenem p_H und ohne Zusätze.

		p_H 3,0	p_H 5,0	p_H 7,0	p_H 3,0	p_H 5,0	p_H 7,0		
Gelatine 2 Proz.	Struktur	±	+	+	±	+	+	Struktur	Gelatine 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.
	Tropfen	+	+	±	+	+	±	Tropfen	
Pektin 2 Proz.	Struktur	—	+	+	—	±	+	Struktur	Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.
	Tropfen	++	+	±	++	+	+	Tropfen	
Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz.	Struktur	±	+	+	±	+	+	Struktur	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.
	Tropfen	++	+	±	+	+	+	Tropfen	

Tabelle IIIa—IIId.

Ausfrierversuche mit Gelatine und Gelatine + Lezithin bei verschiedenem p_H und wechselnden Zusätzen.

Zusatz		Gelatine 2 Proz. p_H 3,0	Gelatine 2 Proz. p_H 5,0	Gelatine 2 Proz. p_H 7,0	Gelatine 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 3,0	Gelatine 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 5,0	Gelatine 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 7,0
a: 0,25 m-Zusätze							
Saccharose 0,25 m	Struktur	+	+	+	+	+	+
	Tropfen	+	+	±	+	+	±
Harnstoff 0,25 m	Struktur	—	±	+	±	±	+
	Tropfen	+ +	+	±	+	+	+
KCNS 0,25 m	Struktur	±	±	+	±	+	+
	Tropfen	+ +	+	±	+	+	±
b: 0,5 m-Zusätze							
Saccharose 0,5 m	Struktur	±	±	+	±	+	+
	Tropfen	+	+	—	+	+	—
Harnstoff 0,5 m	Struktur	—	—	±	—	—	+
	Tropfen	+	+	—	+	+	+
KCNS 0,5 m	Struktur	—	—	+	—	±	+
	Tropfen	+	+	±	+	±	—
c: 1 m-Zusätze							
Saccharose 1 m	Struktur	—	—	±	—	—	±
	Tropfen	+	—	—	+	±	—
Harnstoff 1 m	Struktur	—	—	—	—	—	±
	Tropfen	±	—	—	—	±	—
KCNS 1 m	Struktur	—	—	—	—	—	±
	Tropfen	+	—	—	±	—	—
d: 2 m-Zusätze							
Saccharose 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	±	—	—	±	—	—
Harnstoff 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	—	—	—	±	—	—
KCNS 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	±	—	—	±	—	—

Der Einfluß des Lezithins auf Gelatine und Pektin ist ziemlich gleichartig. Die p_H-Abhängigkeit wird abgeschwächt, ebenso im Vergleich mit reiner Gelatine die Konzentrationsabhängigkeit der Strukturbildung. Bei Pektin war die letztere nicht vorhanden und ist es auch nicht bei Zusatz von Lezithin. Auch die Volumenexpansion ist beim Gemisch der beiden Kolloide durch das Lezithin verringert, was deutlich wird, wenn wir berücksichtigen, daß das Lezithinsol sich beim Ausfrieren nach unserer einfachen Technik nicht merkbar ausdehnt. Durch die Zwischenlagerung des Lezithins zwischen die makromolekularen Komponenten wird die Verbindung der Makromoleküle zweifellos zum Teil herabgesetzt und dadurch die starke Ausdehnung des Gemisches verhindert, wobei der beiderseitige Ladungsfaktor natürlich auch eine Rolle spielt. Ähnlich läßt sich die verringerte p_H- und Konzentrationsabhängigkeit erklären.

Hierbei erscheint es uns auch wichtig, daß die Wirkung der obengenannten Stoffe KCNS und Harnstoff in gewissem Maße eine Abhängigkeit von dem p_H-Wert zeigt, und zwar in dem Sinne, daß die Strukturbildung jeweils zwischen den isoelektrischen Punkten der beiden Komponenten minimal ist und außerhalb der isoelektrischen Punkte sich mehr in den Vordergrund stellt. Untersucht wurden allerdings nur drei verschiedene p_H-Werte: 3,0, 5,0 und 7,0. Bei p_H 7,0 war die Faser- bzw. Wandstrukturierung im allgemeinen am deutlichsten, während bei p_H 3,0 Tropfenbildungen vorherrschten. Nach Bungenberg de Jong wird die Komplexkoazervation nur ermöglicht, wenn Ladungsgegensätze der verschiedenen Komponenten auftreten, demnach also zwischen den beiden isoelektrischen Punkten. Erst wenn der p_H-Wert derart erhöht ist, daß die kolloiden Amphoterelektrolyt-Teilchen dem Dispersionsmittel gegenüber gleichsinnig geladen erscheinen, wird eine

Tabelle IVa—IVd.

Ausfrierversuche mit Pektin und Pektin + Lezithin bei verschiedenem p_H und wechselnden Zusätzen.

Zusatz		Pektin 2 Proz. p_H 3,0	Pektin 2 Proz. p_H 5,0	Pektin 2 Proz. p_H 7,0	Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 3,0	Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 5,0	Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 7,0
a: 0,25 m-Zusätze							
Saccharose 0,25 m	Struktur	+	+	+	+	+	+
	Tropfen	+	+	±	+	+	±
Harnstoff 0,25 m	Struktur	—	±	+	±	±	+
	Tropfen	+	+	±	+	+	+
KCNS 0,25 m	Struktur	±	±	+	±	+	+
	Tropfen	+	+	±	+	+	+
b: 0,5 m-Zusätze							
Saccharose 0,5 m	Struktur	—	—	+	—	—	—
	Tropfen	++	+	+	+	+	+
Harnstoff 0,5 m	Struktur	—	—	+	—	—	
	Tropfen	+	+	+	+	+	
KCNS 0,5 m	Struktur	—	—	+	—	—	±
	Tropfen	++	+	+	+	+	+
c: 1 m-Zusätze							
Saccharose 1 m	Struktur	—	—	±	—	—	—
	Tropfen	+	+	—	+	+	+
Harnstoff 1 m	Struktur	—	—	+	—	—	—
	Tropfen	+	+	±	+	±	+
KCNS 1 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	+	+	+	+	+	
d: 2 m-Zusätze							
Saccharose 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	
	Tropfen	+	—	—	+	—	
Harnstoff 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	
	Tropfen	+	±	—	+	—	
KCNS 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	+	+	+	—	—	—

stärkere Strukturbildung auftreten können. Daß sich hier nicht ein zweiter Indifferenzpunkt, etwa bei p_H 8 (vgl. S. 394) bemerkbar macht und um p_H 7,0 wieder eine Vermehrung der Tropfenstrukturen stattfindet, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß der Ladungsgegensatz zwischen dem mikromolekularen Lezithin und den anderen Komponenten nicht so groß ist, wie dies beispielsweise bei der Kombination Agar—Gelatine oder Gelatine—Pektin der Fall ist.

Der Einfluß der Zucker wurde bisher nur mittels Saccharose in verschiedener Konzentration geprüft. Obwohl die Wirkung derselben auf Lezithinsole sehr deutlich war (Tabelle I), ist durch sie bei Kombination mit Gelatine bzw. Pektin keine Verstärkung beobachtet worden. Schließlich ist die primäre Strukturfixierung unabhängig von dem Lezithinzusatz, weil die Strukturierung beim Ausfrieren vornehmlich bedingt wird durch die makromolekularen Elemente. Natürlich wird bei höherer Konzentration des Lezithins eine bestimmte Beeinflussung dieser Erscheinung zu erwarten sein. Obwohl aber die Konzentration im Vergleich zur Gelatine (2 Proz.) und Pektin (2 Proz.) sehr klein ist, hebt die Lezithinanwesenheit sich überraschend stark hervor, was besonders in biologischer Hinsicht wichtig ist, da z. B. nach den Angaben von Kiesel (1930) die Lezithinkonzentration im lebenden Plasma der Plasmodien von Myxomyzeten sich sogar bis über diese Grenze hinaus bewegt. Welcher Anteil hiervon nun aber durch Schutzkolloide in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert wird, ist nicht ersichtlich (vgl. Fußnote S. 390).

Es bleibt noch zu bemerken, daß der Einfluß des Lezithins auf die Mischung: Gelatine + Pektin wieder erwartungsgemäß folgt aus der experimentell festgestellten Wirkung auf die beiden Komponenten. Nähere Angaben hierüber sind aus der Tabelle VI ersichtlich.

Tabelle Va—Vd. Ausfrierversuche mit Gelatine + Pektin und Gelatine + Pektin + Lezithin bei verschiedenem p_H und wechselnden Zusätzen.

Zusatz		Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. p_H 3,0	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. p_H 5,0	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. p_H 7,0	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 3,0	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 5,0	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz. p_H 7,0
a: 0,25 m-Zusätze							
Saccharose 0,25 m	Struktur	±	+	+ +	±	+	+
	Tropfen	+ +	+	±	+ +	+	+
Harnstoff 0,25 m	Struktur	+	+	+	+	+	+
	Tropfen	+ +	+	±	+ +	+	+
KCNS 0,25 m	Struktur	—	±	+	±	+	+
	Tropfen	+ +	+	±	+ +	+	+
b: 0,5 m-Zusätze							
Saccharose 0,5 m	Struktur	—	±	+	±	+	+
	Tropfen	+	+	—	+ +	+	—
Harnstoff 0,5 m	Struktur	—	—	±	—	±	+
	Tropfen	+	+	—	+	+	±
KCNS 0,5 m	Struktur	—	—	+	—	±	+
	Tropfen	+	+	—	+	+	±
c: 1 m-Zusätze							
Saccharose 1 m	Struktur	—	—	±	—	—	±
	Tropfen	±	—	—	+	—	—
Harnstoff 1 m	Struktur	—	—	—	—	—	±
	Tropfen	+	—	—	+	±	—
KCNS 1 m	Struktur	—	—	±	—	—	±
	Tropfen	±	—	—	+	±	—
d: 2 m-Zusätze							
Saccharose 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	±	—	—	±	—	—
Harnstoff 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	±	—	—	±	—	—
KCNS 2 m	Struktur	—	—	—	—	—	—
	Tropfen	—	—	—	±	—	—

Tabelle VI. Übersicht der Ausfrierversuche mit Kolloidgemischen.
(Die Zeichen =, < und > geben das Verhalten der 2 bzw. 3 Substanzen enthaltenden Gemische gegenüber solchen mit einem einfachen Kolloid bzw. einem nur aus 2 Substanzen bestehenden Gemisch wieder.)

	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz.	Gelatine 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.	Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.	Gelatine 2 Proz. Pektin 2 Proz. Lezithin 0,7 Proz.
Primäre Strukturfixierung	+	= Gelatine	= Pektin	= Gelatine Pektin
p_H-Abhängigkeit der primären Strukturbildung	+	< Gelatine	< Pektin	< Gelatine Pektin
Konzentrationsabhängigkeit der primären Strukturbildung	+	< Gelatine	= Pektin	< Gelatine Pektin
Volumenexpansion	+ +	< Gelatine	< Pektin	< Gelatine Pektin
Einwirkung von Zucker auf die Strukturen	+	= Gelatine	= Pektin	= Gelatine Pektin
Einwirkung von Harnstoff auf die Strukturen	+	= Gelatine	> Pektin	= Gelatine Pektin
Einwirkung von KCNS auf die Strukturen	+	> Gelatine	> Pektin	> Gelatine Pektin

Unsere Versuchsergebnisse zu deuten bliebe zur Zeit noch ein rein hypothetisches, darum umstrittenes Unterfangen. Da solche hypothetischen Vorstellungen aber über den plasmatischen Feinbau bestehen, liegt es nahe, wenigstens die von uns erzielten Resultate unter diesen Theorien zu beleuchten. Die größte Berührung haben die an Modellen gewonnenen Vorstellungen wohl mit denen Frey-Wyssling's. In seiner *Haftpunkttheorie* (Frey-Wyssling 1938) wird erörtert, daß die im Protoplasma vorhandenen Eiweißkörper, die man sich als Polypeptidketten vorstellen kann, in viererlei Hinsicht miteinander in Wechselwirkung treten können: 1. Durch homöopolare Kohäsionsbindung, d. h. durch gegenseitige Anziehung „lipoider Gruppen", oder wie wir unter dem Gesichtspunkte des Wassers als Dispersionsmittel in unseren Modellen vielleicht lieber sagen: hydrophober Gruppen[4]). 2. Durch heteropolare Kohäsionsbindung, d. h. durch Anziehung von Gruppen mit ausgesprochenem Dipoleffekt. 3. Durch heteropolare Valenzbindungen, d. h. Salz- oder Esterbildung. 4. Durch homöopolare Valenzbindungen oder Brückenbildung. Letztere Bindung fällt vermutlich in unseren Modellversuchen weitgehend aus. Insofern stellen also unsere Modelle zu den weitgehenden Formulierungen Frey-Wyssling's noch nicht ein volles Äquivalent dar. Weiterhin ist zu bedenken, daß das von uns gewählte Eiweiß, nämlich die Gelatine, gegenüber den plasmaeigenen Eiweißstoffen bestimmt einfacher gebaut ist und zudem von vornherein ausgeprägtere Kettenstrukturen besitzt, was man seinerzeit bei den Plasmaeiweißen nicht unbedingt anzunehmen brauchte. Neuere Untersuchungen an solchen mittels des Elektronenmikroskops seitens Menke (1941) weisen allerdings auf faserförmige Strukturen hin. Ebenso sind Weber's (1940) Beobachtungen über Eiweißspindeln in pflanzlichem Plasma hierbei zu beachten. Die Tatsache des Doppelbrechendwerdens von Plasmafäden bei niederen Temperaturen (Ullrich 1937) oder bei Plasmolyse (ebenda) braucht wohl durchaus nicht mit Frey-Wyssling als ein nur zwangsweises Zusammenscharen der Eiweißmoleküle des Plasmas zu Bündeln gedeutet zu werden, das normalerweise in vivo durch die Seitenketten grundsätzlich verhindert wird. Berücksichtigt man diese Unterschiede und andererseits gerade die Fadenmolekülnatur, so kann man sagen, daß die zusammenkettenden und damit Gelbildung bewirkenden Kräfte in unseren Modellen auch durch die Vorstellung der „Haftpunkttheorie" Frey-Wyssling's beschrieben werden können. Der Biologe wird also nur bezüglich des Ausdrucks „Haftpunkte" gewisse Bedenken haben, weil dieser keine Angaben über die wechselnde Intensität und Modifizierbarkeit der gegenseitigen Festlegung der Kolloidpartikel enthält. Es wäre zweckmäßig, zumindest für unsere Modelle nur von „Attraktions-Bereichen" zu sprechen.

Zwischen bestimmten Molekülgruppen können zwar direkte Haupt- und Nebenvalenzbindungen wirksam werden, die dann zweifellos als „Haft"stellen bezeichnet werden können. Häufiger jedoch werden benachbarte Kolloidpartikel oder auch bei Eukolloiden lokalisierte elektrische Ladungen oder van der Waals'sche Kraftauswirkungen, positive oder negative Attraktionen, also Anziehungen oder Abstoßungen bewirken, die sich wohl keinesfalls immer nur „punktförmig" äußern. Davon wird man nur sprechen dürfen, wenn sich die die Wechselwirkungen bedingenden Kräfte als von einem einzigen Punkt innerhalb nur zweier beteiligter Kolloidpartikel betrachten lassen. Gerade bei kettenförmig sich wiederholenden Atomgruppierungen in den Molekülen der Eukolloide (wie z. B. bei den hochpolymeren Kohlehydraten) werden häufig zonenförmige, bei Beteiligung zumindest dreier Molekülkomponenten aber auch räumliche Attraktionswirkungen auftreten müssen, so daß man wohl allgemein am besten von „Attraktions"-„Bereichen"[5]) spricht.

Wir ziehen daher den Ausdruck „Attraktionsbereichtheorie" in Modifizierung der sonst grundlegenden Formulierung Frey-Wyssling's auch für die Plasmastruktur in Erwägung. Die wechselnde Viskosität gemischter Gele, wie wir sie untersucht haben, die Verlagerung des Erweichungspunktes nach dem Ausfrieren und die sonstigen beobachtbaren Strukturänderungen in unseren Modellen zeigen aber so mannigfache Parallelen zu den Erscheinungen, wie sie bei Änderung der Außenbedingungen auch am Protoplasma beobachtet werden können, daß wir diesen eben beschriebenen Vorstellungen auch hier eine weitgehende Gültigkeit zusprechen können. Der Ausdruck „Attraktionsbereichtheorie" würde auch den Formulierungen und modellmäßigen Feststellungen Bungenberg de Jong's besser gerecht. Wir stimmen jedoch Frey-Wyssling vollkommen bei, wenn er S. 32 bezüglich der Koazervate im Hinblick auf die plasmatische Struktur

[4]) Frey-Wyssling läßt in seiner Formulierung auf S. 119 die Möglichkeit offen, daß das Dispersionsmittel nicht wässeriger Natur ist, obwohl die meisten seiner Gedankengänge grundsätzlich damit rechnen.

[5]) Für die Erörterung dieser Formulierung sind wir Herrn Prof. Ostwald zu besonderem Dank verbunden.

sagt: „Ich glaube jedoch nicht, daß solche Vergleiche zulässig sind, da sowohl Kern als auch Zytoplasma eine Struktur besitzen, während die Koazervattropfen, soweit es sich um Flüssigkeiten handelt, völlig amorph sind." Die Starrheit, die nun allerdings wieder im Ausdruck „Haftpunkte" verborgen ist, wie sie sich auch in der fast als statisch wiedergegebenen Auffassung Frey-Wyssling's bei Staudinger S. 122 findet, wird durch die Anwendung des Begriffes „Attraktionsbereiche" vermieden, und dürfte dann die Bedenken, die Bank (1941) und Höfler (1942) gegen Frey-Wyssling's Vorstellungen erheben, zerstreuen helfen. Es wird die Aufgabe spezieller plasmatischer, im Abschluß stehender Untersuchungen des einen von uns (van Veen) sein, diese Zusammenhänge zwischen unseren Modellversuchen und den Plasmastrukturen eingehend zu behandeln. Zweifellos gilt dabei Frey-Wyssling's Formulierung (S.141): „Der grundlegende Unterschied gegenüber toten Gelen besteht darin, daß beim Zytoplasma die Haftpunkte fortwährend umgebaut werden." Dabei ist zu berücksichtigen, daß im lebenden Plasma auch Katalysatoren in Gestalt der plasmaeigenen Fermente die Attraktionen und Attraktionsbereiche im Plasma selbst beeinflussen, worauf Frey-Wyssling an der entsprechenden Stelle nicht hinweist. Das stellt wohl einen der wesentlichsten Unterschiede zwischen den Strukturen in „toten" Solen und Gelen und „lebenden" Plasmastrukturen dar.

Die zweite Vorstellung über die Plasmastruktur, die uns in unserem Modellzusammenhange interessiert, betrifft die der *Vitaide* Lepeschkin's (1924) (siehe auch Lepeschkin 1938, 1940, 1941). Lepeschkin stellt sich vor, daß Eiweißkörper und Lipoide in der „intermicellaren Phase" des Protoplasmas miteinander „chemisch" verbunden sind und Komplexe bilden, die nach der üblichen Terminologie als Proteide (Vitaproteide oder Vitaide) bezeichnet werden müssen. Diese noch 1938 (S. 554 unten, ferner auch 1941, S. 95) gewählte Formulierung erweckt Bedenken. Diese Verbindungen sollen nämlich nicht nur durch verschiedene chemische Eingriffe und hohe Temperatur, sondern auch auf mechanischem Wege zerstörbar sein. Etwas derartiges ist, wie er selbst betont (S. 155), insbesondere bei relativ geringen mechanischen Kräften bzw. Momenten bisher nur für die hochpolymeren, makromolekularen Substanzen bekannt, obwohl wir auch da wissen, daß die Kraftaufwände für die Sprengung der Kettenmoleküle noch erhebliche sind. Wenn Lepeschkin (1937) für die Annahme solcher Verbindungen das Freiwerden von Wärmeenergien beim Zelltode verantwortlich macht, so muß man doch bedenken, daß die seinerseits gemessenen Wärmen auch als Quellungseffekte größenmäßig gedeutet werden können. Eine Entscheidung darüber, ob sie wirklich eine derartige Ursache haben, wird so lange nicht möglich sein, als man nicht in quantitativer Weise die Kalorik der *Plasmaquellung* im lebenden und toten Zustand einerseits, diejenige gemischter Kolloide, wie wir sie benutzten, andererseits, untersucht hat. Wenn weiterhin seitens Lepeschkin (1941) die besondere Absorption ultraroter Strahlen für diese Vorstellung herangezogen wird, die seinerseits zur Aufdeckung höchst interessanter submikroskopischer Plasmastrukturen geführt hat, so ist wiederum noch nicht entschieden, ob die gleichen Effekte nicht auch an hydratisierbaren und hydratisierten makromolekularen Stoffen in ihren kolloidalen Lösungen auftreten. Viel näher liegt es, trotz der ablehnenden Haltung Lepeschkins, anzunehmen, daß zwischen Plasmaeiweiß und Lipoidsubstanz gelegentlich doch Koazervationen beobachtet werden können, und daß in Anlehnung an Bungenberg de Jong's Vorstellungen auf derartige Vorgänge die Vakuolisierungserscheinungen im lebenden Protoplasma zurückzuführen sind (vgl. auch Bank 1941). Unsere Modellversuche legen uns nämlich durchaus nicht den Zwang auf, von der einfachen Auffassung, daß im Protoplasma Wasser das Dispersionsmittel ist, abzugehen. Dementsprechend sind wir geneigt, nach der in den Naturwissenschaften üblichen Denkmethode so lange mit den einfachsten Annahmen auch bezüglich unserer Vorstellungen über Plasmastrukturen zu arbeiten, als sie nicht für die Deutung von irgendwelchen Beobachtungen versagen. Freilich ist das Protoplasma wohl am besten als ein Gelgemisch zu betrachten, das seinerseits in Abhängigkeit allein von den physikalischen Bedingungen schon weitgehend alle Erscheinungen entwickeln kann, welche das Protoplasma hervorzubringen in der Lage ist.

Bezüglich des Erscheinungsbildes der Frostresistenz an verschiedenartigem Plasma dürfen wir nun zweifellos ebenfalls keine absolute Parallelität mit dem an unseren Modellen Beobachteten erwarten. Es ist ja zu bedenken, daß das Protoplasma bezüglich seiner Feinstruktur (Leptonik: Pfeiffer 1941) keinesfalls isotrop sein kann. Sonst wäre es nicht in der Lage, seinerseits die stets anisotropen biologischen Strukturen aufzubauen (vgl. Frey-Wyssling 1938, S. 139ff.). Unsere Kolloidmodelle sind ursprünglich isotrop, allerdings haben wir ihnen durch das Ausfrieren

anisotrope Struktur mittels der Eiskristallisation aufgeprägt, und zwar diejenige des Eises (bis zu — 15° C). Wenn wir nun beim Ausfrieren des Biokolloids „Plasma" die auftretenden plasmatischen Strukturen beobachten, so handelt es sich dabei nicht um eine Neuprägung anisotroper, sondern eben nur um eine Beeinflussung und im höchsten Falle Umprägung schon vorhandener anisotroper Strukturen. Man könnte vielleicht einen weiteren Grad der Annäherung beider Vorgänge dadurch erzielen, daß man das Ausfrieren von Plasma mit demjenigen deformierter, also z. B. gesponnener oder einseitig unter hydrostatischem Druck stehender gemischter Gele in Vergleich setzen würde.

Bezüglich der beim Biokolloid „Protoplasma" und damit bei bestimmten Pflanzen auftretenden Möglichkeit, Frosthärtungen vorzunehmen (vgl. Rudorf 1941, Ullrich 1941, dort weitere Literatur), muß schließlich zweifellos die besondere Labilität der biogenen Attraktionsbereiche berücksichtigt werden. Die allgemein bekannte Viskositätszunahme und Hydratationssteigerung bei den Härtungsprozessen (vgl. Hardy 1926, Kessler und Ruhland 1938, Levitt und Scarth 1936, 1937, sowie die Besprechung dieser Arbeiten durch Huber 1938/39 usw.) kann so beispielsweise, kolloidchemisch betrachtet, zurückgehen 1. auf eine Molekülverkleinerung der makromolekularen Proteinbestandteile im Plasma. Diese führt zwangsläufig zu einer „osmotischen" Konzentrationserhöhung an meso- und eukolloidalen Substanzen und damit erhöhter Solvatation (Hydratation) der gewichtsmäßig gleichen Plasmatrockensubstanz. Sie kann wahrscheinlich durch die endogenen Fermente unter dem Einfluß der Verlagerung der Reaktionen durch die niederen Temperaturen (vgl. Dexter 1934, Śmirnow 1924, Sisakjan 1939 usw.) leicht zustande kommen. Sie würde erhöhte Viskosität bei niederer Temperatur, verbunden mit erhöhter Permeabilität des Plasmas für hydrophile Substanzen zur Folge haben, 2. auf eine Erhaltung der ursprünglichen makromolekularen Strukturelemente, aber erhöhte Adsorption mikromolekularer, stark solvatisierter, also hydrophiler Substanzen (z. B. Zucker, Salze, organische Säuren, unter dem Einfluß niederer Temperaturen, bei denen ja z. B. die Lipoide „erstarren" usw.), 3. auf eine Kombination beider Vorgänge. Inwieweit dabei das besonders interessante physikalisch-chemische Verhalten des Wassers mit seiner größten Dichte bei + 4° C und seiner unabhängig davon verlaufenden Viskosität eine Rolle spielt, bleibe vorläufig trotz dafür vorhandener experimenteller Anhaltspunkte im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung unerörtert, ebenso wie die enantiomorphe Gestaltsänderung der Eiskristalle unterhalb — 20° C und die dadurch bedingten Strukturbeeinflussungen beim Ausfrieren, die seitens Ullrich in Kürze anderenorts behandelt werden sollen.

Auch diese letzten Darlegungen sind nur rein hypothetischer Natur. Sie bieten aber eine Arbeitshypothese, mit deren Hilfe die Mannigfaltigkeit, wie sie das Problem allein schon der plasmatischen Frostresistenz dem Biologen bietet, einer systematischen experimentellen Bearbeitung unterzogen werden kann. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht sind schon im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wurde experimentell die Strukturbildung beim Ausfrieren von Kolloiden (Gelatine, Agar, Pektin, Lezithin) untersucht und schematisch zusammengefaßt (Tabelle I).

2. Die Erscheinungen beim Ausfrieren von Gemischen obengenannter Kolloide lassen sich ebenfalls nach diesem Schema als Additionswirkungen zusammenfassen (Tabelle VI).

3. In Erweiterung des von Frey-Wyssling vorgeschlagenen Ausdrucks „Haftpunkte", der relativ starr wirkt, schlagen wir den Ausdruck „Attraktionsbereiche" vor, in welchem die kolloide Strukturbildung nicht nur von kolloidchemischer, sondern auch von biologischer Seite als labil und variabel gekennzeichnet wird.

4. Die Annahme besonderer Vitaide als plasmatische Strukturelemente seitens Lepeschkin wird als erkenntnismäßig noch nicht erforderliche Hypothese charakterisiert.

5. Es lassen sich vielmehr die Vorstellungen Bungenberg de Jong's über Koazervationen auch bei den Erscheinungsbildern des Ausfrierens gemischter Gele weitgehend wiederfinden. Es zeigen sich dabei noch Eigentümlichkeiten des Protoplasmas, die auch gemischte Gele zeigen, so daß diese als vereinfachte Modelle derselben in Hinsicht auf den Gefriervorgang betrachtet werden können.

6. Die Einwirkung verschiedener organischer und anorganischer Stoffe, die sich für die Frostresistenz, die Abhärtung und die Todesursache nach Literaturangaben als wichtig erweisen, wurde daher experimentell an Hand der Kolloidmodelle geprüft.

Schrifttum.

Bank, O., Der Zellkern als Komplexkoazervat. Sammelreferat. Protoplasma **35**, 419 (1941).

Beek und Sokne, J. Amer. Leather Chemists Ass. **34**, 641 (1939).

Bungenberg de Jong, H. G., La coacervation, les coacervats et leur importance en biologie I. et II. (Paris 1936).
— und H. J. C. Sengers, Complex relationships in lyophilic colloidal systems. II. Complex and autocomplex gels. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 171 (1934).
— und R. F. Westerkamp, Orientierende Untersuchungen über das kolloidchemische Verhalten typisch hydrophiler Phosphatidsole. Biochem. Z. **234**, 347 (1931).
Callow, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **108**, 307 (1925), zitiert nach Hardy (1926).
Dexter, S. T., Respiratory rate and enzyme activity as related to the hardened condition of plants. Plant Physiol. **9**, 831 (1934).
Fischer, H. W., Gefrieren und Erfrieren, eine physico-chemische Studie. Cohn's Beitr. Biol. Pflanzen **10**, 133 (1911).
Foote, H. W., und B. Saxton, The effect of freezing on certain inorganic hydrogels I and II. J. Amer. chem. Soc. **38**, 558 (1916); **39**, 1103 (1917).
Frey-Wyssling, A., Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Protoplasma-Monogr. **15** (Berlin 1938).
Fuchs, W. H., Die Veränderung der Struktur und Reaktion der Zelle bei Abkühlung. Kühn-Archiv **39**, 1 (1935).
Göppert, H. R., Über die Wärmeentwicklung in den Pflanzen, deren Gefrieren und die Schutzmittel gegen dasselbe (Breslau 1830).
de Haan, Iz., Protoplasmaquellung und Wasserpermeabilität. Rec. trav. bot. néerl. **30**, 234 (1933).
Hardy, W. B., A microscopic study of the freezing of gel. Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **112**, 47 (1926).
Höfler, K., Unsere derzeitige Kenntnis von den spezifischen Permeabilitätsreihen. Ber. Dtsch. botan. Ges. **60**, 179 (1942).
Huber, B., Besprechung in Z. Botanik **33**, 476 (1938/39).
Kessler, W., Über die inneren Ursachen der Kälteresistenz der Pflanzen. Planta **24**, 312 (1935).
— und W. Ruhland, Weitere Untersuchungen über die inneren Ursachen der Kälteresistenz. Planta **28**, 159 (1938).
Kiesel, A., Chemie des Protoplasmas. Protoplasma-Monogr. **4** (Berlin 1930).
Krämer und Dexter, The light-scattering capacity (Tyndalleffekt) and colloidal behaviour of gelatin sols and gels. J. phys. Chem. **31**, 764 (1927).
Kohlrausch, F., zitiert nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (Berlin 1923), 1105.
Küntzel, G., Untersuchungen über die Quellung der Gelatine in wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen und deren Gemischen. Biochem. Z. **209**, 326 (1929).
Lepeschkin, W. W., Untersuchungen über thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zelle I. Protoplasma **27**, 351 (1937).
— Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Aufl. (Berlin 1938).
— Hochmolekulare organische Komplexe und ihre Veränderung in pflanzlichen Zellen und Gewebe. Ber. Dtsch. bot. Ges. **52**, (91) (1939).
— Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas III. Protoplasma **35**, 95 (1941).
Levitt, J., und G. W. Scarth, Frost-hardening studies with living cells I and II. Canad. J. Res. **14**, 267 (1936).
— und D. Siminovitch, The relation between frost resistance and the physical state of protoplasm I. The protoplasm as a whole. Canad. J. Res. **18**, 550 (1940).
Liesegang, R. E., zitiert nach Molisch (1907).
Luyet, B. J., The vitrification of organic colloids and of protoplasm. Biodynamica **29** (1937).
Menke, W., Untersuchungen über den Feinbau des Protoplasmas mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Protoplasma **35**, 115 (1941).
Molisch, H., Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanze (Jena 1897).
— Über das Gefrieren in Kolloiden. Flora **97**, 121 (1907).
Moran, T., The freezing of gelatine gel. Proc. Roy. Soc., Sect. A **112**, 30 (1926).
Pfeiffer, H. H., Rheologische, polarisationsoptische und beugungspolarisatorische Untersuchungen an Protoplasmatropfen und einigen Modellsubstanzen. Protoplasma **34**, 347 (1940).
— Mikrurgische Versuche in polarisiertem Lichte zur Analyse des Feinbaues der Riesenchromosomen von Chironomus. Chromosoma **1**, 526 (1940).
— Über experimentelle und thanatologische Beeinflussung der leptonischen Struktur undifferenzierten Cytoplasmas. Z. Altersforschg **3**, 57 (1941).
— Experimentelle Cytologie (Leiden, Chronica Botanica 1940).
Rohonyi, Biochem. Z. **53**, 210 (1913). Zitiert nach Moran (1926).
Rudorf, W., Methoden zur Prüfung und Züchtung von Kulturpflanzen auf Frostresistenz. Z. ges. Kälteindustrie **48**, 121 (1941).
Scarth, G. W., und J. Levitt, The frost-hardening mechanism of plant cells. Plant Physiol. **12**, 51 (1937).
Siminovitch, D., und J. Levitt, The relation between frost resistance and the physical state of protoplasm II. The protoplasmic surface. Canad. J. Res. **19**, 9 (1941).
Sisakjan, N. M., Die physiologische Rolle der Fermente. Isw. Acad. Nauk SSSR., Ser. Biol. **1**, 33 (1939).
Smirnow, A. J., Reduktion von Nitraten bei Autolyseprozessen. J. Landwirtschaftl. Wiss. **1**. 200 (1924).
Staudinger, H., Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1941).
Strugger, S., Über Plasmolyse mit Kaliumrhodanid. Ber. Dtsch. bot. Ges. **50**, 24 (1932).
— Praktikum der Zell- und Gewebephysiologie der Pflanzen (Berlin 1935).
Ullrich, H., Einige Beobachtungen über Doppelbrechung am lebenden Protoplasten, an verschiedenen Zellorganellen sowie der Zellwand. Planta **26**, 311 (1937).
— Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen. Kolloid-Z. **96**, 348 (1941).
Vogel, A., Über die Veränderungen, die einige Stoffe des organischen Reiches beim Gefrieren erleiden. Gilbert's Ann. **64**, 167 (1820).
Weber, F., Eiweißspindeln von Valerianella. Protoplasma **34**, 148 (1940).

Zur physikalischen Chemie unbenetzbarer besonders bewachster Blätter.

Von H. Ziegenspeck (Augsburg). (Eingegangen am 8. Juli 1942)

Taucht man sehr viele Blätter, besonders von Gräsern, in Wasser, so bleiben sie von einer silberig glänzenden Lufthülle umgeben. Weil das Wasser ihre Oberfläche nicht berührt hat, so erscheinen sie nach dem Herausziehen völlig trocken. Die Bedeutung dieses Ausbleibens der Benetzung deutete bereits Kerner[1]) als ein Mittel, das Eindringen von Wasser ins Blattinnere zu verhindern. Mit einem gewissen Rechte könnte man darin eine Anpassung an das Luftleben sehen. Die Luftblätter speichern aus der Luft das Kohlendioxyd dadurch auf, daß sie es in Wasserlösung, also in H_2CO_3 überführen. Nach den neuesten Ansichten von Schroeter soll diese Lösung vornehmlich durch das Stehen des Zellinhaltes unter Turgor, das heißt unter Wandspannung, begünstigt werden[2]). Aus dem umgebenden Wasser kann die Entnahme nur auf osmotischem Wege bereits als H_2CO_3 erfolgen. Dazu bedarf die Pflanze aber einer größeren Oberfläche, die mit einer nicht echt kutikularisierten Schicht überzogen ist. Die Versuche mit der Assimilation von eine Kutikula besitzenden hauchdünnen Farnblättern von Hymenophyllaceae von Gessner[3]) ergaben hierfür sprechende Resultate. Im gleichen Sinne sprechen die Ergebnisse von Popoff[3]).

Die Ursache der Unbenetzbarkeit suchte nun Kerner entweder in einem dichten Belage mit Haaren oder einer Bewachsung der Oberhaut. Daneben kennen wir durch Pohl[4]) noch das Vorkommen von Öl.

Bei unseren Untersuchungen haben wir uns vornehmlich auf die Bewachsung beschränkt. Wie ein Blick in die Anatomie von de Bary[5]) zeigt, war diese in gröberer Form bereits den alten Anatomen wohl bekannt. Wir bitten hierüber auch das Linsbauer'sche Handbuch[6]) zu vergleichen. Mit dem modernen Hilfsmittel der Auflichtmikroskopie, wie sie im Ultrapak von Leitz oder in noch vollkommenerer Form im Univertor von Busch vorliegt, sind wir in den Besitz viel besserer Einrichtungen gelangt, um einerseits an unberührten Blättern, andererseits viel feinere Wachsauflagerungen zu beobachten und damit zu experimentieren. Der leichte Wechsel von Dunkelfeld und Hellfeld beim Univertor ist ein großer Vorteil. Beim Dunkelfelde empfiehlt sich oft das Einschalten einer Sektorblende.

Aus einer auf etwa 300 Pflanzen ausgedehnten Untersuchungsreihe schließend, können wir das Auftreten der silberigen Lufthülle als zusammenfallend mit feinen, oft sogar feinsten Wachsbelägen bezeichnen.

Die feinen sichtbaren Körnchen oder Krusten lösen sich in Alkohol und lassen sich abwischen. Man bezeichnet diese chemisch durchaus nicht identischen Stoffe mit dem Sammelnamen „Wachs".

Während in diesen Fällen die Lufthülle das Wasser gar nicht auf die Oberhaut kommen läßt, kennen wir in anderen Fällen, z. B. Potamogeton natans, zwar ein Bedecken mit Wasser beim Untertauchen, jedoch fließt das Wasser beim Herausnehmen von der glänzenden Oberfläche restlos wieder ab. Auf diesen Blättern gelang uns nicht der Nachweis einer Bewachsung. Ebenso mißlang uns ein Ölabstrich. Die glatte Epidermis blieb auch nach kräftigem Abreiben wohl mit Wasser bedeckbar, aber nicht benetzbar. In anderen Fällen von Unbenetzbarkeit trotz Bedecken mit Wasser fiel uns eine starke Runzelung und Furchung der Kutikula bei der Auflichtmikroskopie auf, ohne daß diese u. a. bei Frangula alnus, Ligustrum vulgare beobachtete Struktur auch in anderen Fällen eine Unbenetzbarkeit zur Folge hatte. Es muß sich hier um eine spezifische Eigenheit der Kutikula an sich handeln. Die Behaarung vieler Blätter besitzt in der spezifisch unbenetzbaren Kutikula der Haare offenbar ein Hilfsmittel, das ein kapillares Einsaugen von Wasser verhindert.

Durch Zugabe irgendeines Netzmittels (Alkohol, Eulysin A, Igepon T, Nekal BX, Igepal C, Peregal O) gelang bei diesen Objekten die Benetzung sofort, auch wenn nur kleine Mengen dem Wasser zugegeben wurden. War einmal ein Be-

[1]) A. Kerner von Marilaun, Pflanzenleben, Bd. I (Wien—Leipzig 1890), 172 usf.

[2]) H. Schroeter, Die Kohlendioxydversorgung der Chloroplasten, Ber. Dtsch. bot. Ges. **60**, 206 (1942).

[3]) F. Gessner, Die Assimilation der Hymenophyllaceae, Protoplasma **34**, 102 (1940); K. J. Popoff, Über die Assimilation von Landpflanzen unter Wasser, Jb. wiss. Bot. **89**, 754 (1941).

[4]) Fr. Pohl, Ölüberzüge verschiedener Pflanzenorgane besonders der Blüte, Jb. wiss. Bot. **70**, 565 (1929).

[5]) A. de Bary, Vergleichende Anatomie (Leipzig 1877), 87.

[6]) K. Linsbauer, Die Epidermis, Handb. d. Pflanzenanatomie I, 2, Bd. IV (1930), 111, 164, 200.

netzen durch diese oder auch andere Netzmittel erzielt, so konnte man lange und gründlich abwaschen, ohne daß die Benetzung wieder verschwunden wäre. Das Netzmittel hatte also eine feine Auflage erzeugt, die die hydrophobe Oberfläche hydrophil gemacht hat.

Verbreiteter als das geschilderte Verhalten ist die Bewachsung. Wir finden sie bei fast allen Gramineen zum mindesten auf einer Seite, bei vielen Rosaceae, Leguminosae u. a. m. Die Gestaltung der Wachsauflage ist im einzelnen verschieden. Sehen wir von ganz derben Auflagen ab, so finden wir derbe Schollen (z. B. Salix, Echeveria), feine lange Fäden, die von der Oberhaut ausstrahlen (z. B. Secale, Bambusa), oder feine und feinste Körnchen und Punkte, wie in der Überzahl der Fälle. Leider kann ich im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht auf die den Biologen interessierenden Dinge genauer eingehen.

Am besten lassen sich die Vorgänge bei der Benetzung mit einem ohne Deckglas korrigierten Objektive mit größerem Arbeitsabstand aufzeigen (22x Leitz oder 0,42/24 S Busch). Wir wählen hierzu am besten ein einseitig z. B. unten unbewachstes, also leicht benetzbares Grasblatt von Poa trivialis, das oberseits fein bewachst und unbenetzbar ist. Unter Auflegen von Glassplittern beiderseits am Rande übertragen wir einen Ausschnitt in eine Petrischale, so daß die Oberseite nach oben schaut. Unter ständiger Beobachtung lassen wir aus einer Bürette langsam reines Wasser zufließen. Ohne überzugreifen schwillt ein Wasserwall seitlich vom Blatte an. Dann greift von der randlichen Glasbedeckung ausgehend das Wasser über. Jedoch wird die Epidermis nicht benetzt. Die Wachskörnchen bleiben hell unterhalb des Silberglanzes sichtbar. Will man ganz klare Bilder erzielen, so legt man auf das Okular eine polarisierende Platte oder ein Nikol. Durch Drehen kann man die Spiegelung durch die Luft-Wassergrenzschicht beseitigen. Die Lufthülle ist sehr schmal, am breitesten noch über den Furchen, die die Oberseite durchziehen.

Mit Hilfe einer Hebereinrichtung können wir nun das Ablösen der Wasserüberdeckung beobachten. Zunächst ist die Lufthülle ziemlich dicht an das Blatt angedrückt. Mit der Verdünnung der Wasserüberdeckung hebt sich die Lufthülle. Dabei lösen sich kleine Wassertröpfchen von der Wasserüberdeckung ab und liegen nun ganz isoliert auf der Blattoberfläche. Die Kügelchen verschmelzen untereinander und vergrößern sich, bis sie gegen die Wasserüberdeckung stoßen und darauf von dieser aufgesogen werden. Endlich zerplatzt die dünne Wasserhaut und zieht sich an die Ränder zurück. Es bleiben immer ganz kleine Wassertröpfchen ohne Benetzung der Epidermis liegen.

Gibt man nun während der Wasserüberdeckung in diese ganz kleine Mengen eines Netzmittels in Pulverform (Igepon T oder Nekal BX) oder fügt mit einer Kapillare kleine Mengen einer Lösung des flüssigen Netzmittels (Igepal C, Peregal O, Eulysin A) zu oder tropft man eine größere Masse von Äthylalkohol zu, so sieht man vom Rande oder von einem der zahnförmigen Haare aus die Flüssigkeit den konvexen Meniskus aufgeben und unter langsamem Vordringen einen konkaven Meniskus erzeugen.

Die Änderung des Meniskus kann man sehr schön auch mit einem Pfeffer'schen Ablesemikroskop sehen, an das man die Auflichteinrichtung angebracht hat, soferne man das mit einer Heftnadel beschwerte Blatt in dünnwandiger Küvette beobachtet. Die Ausschaltung der unliebsamen Glasspiegelung durch Drehen des Analysators ist sehr nützlich. Auch von oben kann man das in der Küvette durch Betrachten eines in einer Küvette gerade versenkten Blattes mit einem Metallmikroskop, dessen Tisch entfernt wurde, beobachten.

Deutlich bemerkt man bei ziemlicher Vergrößerung das ruckartige Vordringen nach Benetzen eines Wachskörnchens. Offenbar bietet die Kutikula keinen großen Widerstand, während um die Wachsteilchen erst eine Hülle gebildet werden muß. Die Wachskörnchen verlieren damit ihren durch Reflexion bedingten Glanz. Die Luft entweicht in Blasen.

Zieht man nun die dünne Lösung des Netzmittels ab, so bleibt das Wasser auf der Oberfläche, auch wenn man noch so oft auswäscht. Offenbar hat sich eine feste Hülle des Netzmittels um die Wachskörnchen gelegt, diese mit dem lipoidophilen, das Wasser mit dem hydrophilen Pole berührend. Analoge Ergebnisse erhält man mit aufgetragenen kleinen Tröpfchen von Wasser und Lösungen von Netzmitteln.

Mit Lipoidlösungsmitteln und Dipolflüssigkeiten kann man leicht das Verdrängen der Lufthülle erzielen. Wir haben diese Versuche mit Schilfblättern (Phragmites), Blättern der Maiblume (Polygonatum), von Silene inflata und Aquilegia atrata durchgeführt. Sofortige Benetzung erzielten: Äthylalkohol, sek. Propylalk., Amylalk., Amylenhydrat; Azeton, Methyläthylketon; Azetaldehyd; Äther; Essigester, Amylazetat; Essigsäure, Propions., Butters., Baldrians., Milchsäure; Triazetin, Diazetin, Triolein, Leinöl, Olivenöl; Thiodiglykol; Schwefelkohlenstoff, Ni-

tromethan; Bromoform, Chloroform; Benzin, Petroläther, Paraffinöl; Benzol, Toluol, Xylol; Phenol; Anilin, Kreosot; Nitrobenzol u. a. m. Schlecht benetzte Äthylenglykollösung. Nicht gelang dieser Versuch mit Salzlösungen, Glyzerin, Ameisensäure, Formaldehydlösung und Zuckersirup.

Die Grenzkonzentrationen, die zum Benetzen der feinst bewachsten Blätter der Maiblume nötig waren, sind folgende: Äthylalkohol 20 Proz., Essigsäure 12 Proz., Propions. 8 Proz., Butters. 3 Proz., Baldrians. 1,5 Proz., Natronölseife 0,02 Proz. Bereits bei Wiedergabe der Konzentration in den Gew.-Proz. beobachtet man ein Ansteigen der wirksamen Verdünnung mit der Kettenlänge, noch mehr käme das zur Geltung, wenn man in Mol/Gramm die Konzentration ausdrücken würde. Die Beziehung zwischen Lipoidophilie und Oberflächenaktivität kehrt hier wieder. Infolge der Anhäufung der Moleküle in der Grenzschicht und das Zuwenden des lipoidophilen Poles gegen die Luft wendet man eben eigentlich konzentriertere Lösungen an, als dem Gehalte der ganzen Lösung entspricht.

Hat man einmal mit einer solchen Dipolsubstanz das Wachs benetzt, so hat sich eine Hülle gebildet, die außen die hydrophile Seite trägt. Durch Abspülen kann diese adsorbierte Hülle nicht mehr entfernt werden.

Daß aber trotzdem die lipoide Natur des Wachses erhalten bleibt, bezeugt die Möglichkeit der Flotation von mit Dipollösungen benetzten Blättchenschnitzeln. Feinst verteilte Blättchen z. B. vom Schilf werden mit Seifenspiritus in Wasser benetzt. Gibt man Benzin zu, so zieht es beim Schwenken die Teilchen an die Grenzfläche nach oben. Mit Chloroform hingegen kommen sie nach unten zu liegen. Die Blattschnitzel verhalten sich also wie Dipolsubstanzen, die Wachsbeläge wirken als Lipoid-, die Zellulosewände als Hydroidpol.

Zum Schlusse möchten wir hervorheben, daß die Konzentrationen, die die Lufthülle zerstören, nicht genügen, um in die Atemporen einzudringen. Es handelt sich da um enge, sich rasch erweiternde Öffnungen. Auch Blätter mit Atemöffnungen vom Schwimmblattype, wie manche Potamogetonarten, können nur sehr langsam mit Dipollösungen infiltriert werden.

Diese kurze Versuchsfolge läßt schon erkennen, daß die Methodik physikalisch-chemischer Forschung uns manche Probleme der physiologischen Anatomie erschließt und uns vielleicht in die Natur der Kutikularsubstanzen einsehen lassen wird[7]). Man vergleiche die Ergebnisse von Frey-Wyssling und Häusermann[8]).

[7]) H. Ziegenspeck, Die Spaltöffnungen der Marchanti aceae, Feddes Beih. z. Repertorium **1942**, 131; Der Bau der Spaltöffnungen, III. Teil, Feddes Beih. z. Repertorium **1941**, 123; Die physikalische Chemie der schwer benetzbaren Sporen und sägespanförmigen Samen, Biologia generalis **10**, 615 (1935).

[8]) A. Frey-Wyssling und E. Häusermann, Über die Auskleidung der Mesophyllinterzellulosen, Ber. Schweiz. bot. Ges. **51**, 430 (1941).

Aus dem Hygiene-Institut der Universität Leipzig (Direktor: Prof. Dr. med. et phil. E. G. Dresel).

Anreicherung des Lapine-Virus durch Zerschäumung.

Von Erwin Weineck (Leipzig).

Die Herstellung hochkonzentrierter (hochvirulenter) bzw. chemisch reiner und mithin kontrollierbarer Viruslösungen steht momentan im Vordergrund der Erforschung des filtrierbaren Virus. So sind die verschiedenartigsten Methoden zur Konzentrierung und Reinigung von Viruskörpern verwendet worden, von denen hier nur die Elektrophorese, Ultra-Zentrifugierung, Ultra-Filtration und die Adsorptions- und Elutionsmethoden genannt seien. Abgesehen von den pflanzlichen Viren, für welche von Stanley und Mitarbeitern die Reindarstellung konzentrierter, kristallisierbarer Viruskörper gelungen ist, versucht man, bei den tierpathogenen Viren nach wie vor, chemisch gereinigte und konzentrierte Viruslösungen herzustellen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Reinigung von Fermenten, womit die Viruskörper auch sonst größte Übereinstimmungen zeigen.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß jeder besonders bei der Reinigung und Konzentrierung von Fermenten unternommene erfolgreiche Versuch auch in der Virusforschung stärksten Anklang findet. So wurde in vorliegender Untersuchung die Methode der Zerschäumung, welche bezüglich der Konzentrierung von Diastase- und Lipase-Präparaten nach Untersuchungen von Ostwald und Mischke[1]) eine Konzentrierung

[1]) W. Ostwald und W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 205 (1940).

von 0,5 bzw. 1,0 auf 100 Proz. zur Folge haben kann, für die Aktivierung des Lapine-Virus in Anwendung gebracht.

Die Untersuchungen, welche 1940 begonnen wurden, mußten infolge Einberufung des Verfassers unterbrochen werden und kamen deshalb verzögert zum Abschluß. Inzwischen ist von Bloch[2]) über einen Potenzierungseffekt bei Bakteriophagen berichtet worden; die Versuche ergaben eine Erhöhung des Lysins, Coli S von 4 bis 5 Zehnerpotenzen. Auf diese interessanten Ergebnisse wird noch näher eingegangen werden.

Die vorliegenden Versuche wurden mit einem Lapine-Virus ausgeführt, welches als Kontrolle im Hauttest intrakutan bei Kaninchen in einer Konzentrierung von 10^{-2} sicher zu ermitteln war; die Ausgangslösungen (keimfrei filtriert) entstammen lapineinfiziertem Hodenmaterial in Glyzerin-Kochsalzlösung. Die Ausgangslösung hatte ein p_H von 5,8. Zerschäumt wurde mit dem von Ostwald und Siehr[3]) beschriebenen Zerschäumungsapparat und dem Kreislaufzerschäumer nach Ostwald und Siehr. Da es im vorliegenden Fall weniger auf exakte Schaummessungen, als auf die Erzielung einer konstanten Schaummenge ankam, wurde der Kreislaufzerschäumer bevorzugt. Die Zerschäumungen wurden mit Kohlensäure bzw. mit Stickstoff durchgeführt; Unterschiede bezüglich der Ergebnisse wurden hierbei nicht konstatiert.

Die Zerschäumung wurde mit 20 ccm bzw. 5 ccm Lapine-Viruslösung durchgeführt. Sie nahm gewöhnlich 10 bis 15 Minuten bis zur Bildung eines konstanten Schaumes in Anspruch. Spumat, Rücklauf und Ausgangslösung wurden getrennt nach Zehnerpotenzen austitriert und im Kaninchen-Rückentest verglichen. Zu den Tierversuchen sei bemerkt, daß nur eine einwandfreie Impfreaktion nach 6—8 Tagen als positiv bewertet wurde, d. h. die Ausbildung einer nekrotisierenden Impfpustel mußte erkennbar sein. Gelegentliche Rötungen oder Knötchenbildungen, wie sie bei der Quaddelsetzung gelegentlich in Erscheinung treten, wurden nicht bewertet. Die mehrfach wiederholten Versuche hatten folgendes Ergebnis.

Tabelle I.

Fraktion	Verdünnung: 10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Ausgangslösung . . .	+	—	—	—
Rücklauf	+	—	—	—
Spumat	+	+	+	—

Es hat sich somit ergeben, daß das Lapine-Virus infolge der Zerschäumung eine Potenzierung von 2 Zehnerpotenzen erfahren hat. Es ist möglich, daß man bei einer Titrierung mit Hilfe des Hodentestes noch zu günstigeren Resultaten gelangt. Aus Gründen der Tierersparnis war uns diese Methode zur Zeit leider versagt.

Die mit Hilfe der Zerschäumung des Virus erreichte Potenzierung um 2 Zehnerpotenzen wird folgendermaßen erklärt: Die in der Ausgangslösung befindlichen Viruspartikel hängen in größeren Verbänden zusammen und lassen sich bei der nachfolgenden Verdünnung nur bis zu einem gewissen Grade dispergieren, dessen Maximum im vorliegenden Fall der Titer von 10^{-2} entspricht. Bei der Zerschäumung werden die ungeordneten Viruspartikel an den feinen Grenzflächen gespreitet. Infolge der Spreitung kommt eine wesentlich feinere Verteilung des Virus zustande, welche sich bei der Herstellung von Verdünnungen in einer Zunahme der Virulenz von 2 Zehnerpotenzen bemerkbar macht. Im Gegensatz zu Bloch, der eine Konzentrierung des Lysins von 4 Zehnerpotenzen im Kondensat — die Bezeichnung Kondensat entspricht im vorliegenden Fall dem Ausdruck Rücklauf — feststellte, erscheint bei diesen Versuchen die Zunahme der Virulenz nur im Schaum, der verhältnismäßig beständig ist. Dabei ist es auch gleichgültig, ob man den Schaum hinsichtlich der Virulenz sofort oder nach 24 Stunden prüft. Die Spreitung der Viruspartikel ist also noch nach 24 Stunden nachweisbar, also praktisch ebenso lange wie die Beständigkeit der hier erzielten Schäume.

Zusammenfassung.

Es gelingt, das Lapine-Virus vermittels der Schaumadsorption so zu potenzieren, daß die aus den Schäumen hergestellten Verdünnungen im Virulenztest eine Aktivitätssteigerung von 2 Zehnerpotenzen erkennen lassen. Diese Virulenzsteigerung wird auf die bei der Zerschäumung stattfindende Spreitung der Viruspartikel zurückgeführt.

[2]) H. Bloch, Arch. Virusforschg **1**, 560 (1940).
[3]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Chemiker-Ztg. **61**, 649 (1937).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.).

Der Flüssigkeits-Zustand.

I. Zweiphasen-Diagramme der inneren Reibung.

Von Max Trautz (Münster i. W.). (Eingangen am 20. Mai 1942)

1. Allgemeines und Problemstellung.
2. Bisherige Messungen und unsymmetrische Diagramme.
   a) Schrifttum, b) Ergebnisse, c) Diagramme.
   α) Druck-, β) Temperatur-, γ) Dichte-Diagramme, δ) van der Waals-Kamerlingh-Onnes-Diagramme.
3. Diskussion der Messungen und Diagramme.
   a) Messungen und Methoden, b) Diagramme.
4. Symmetrisierung der Zweiphasendiagramme.
   a) Temperatur-, b) Druck-, c) Dichtediagramme.
5. Zusammenfassung.

Diese und die ihr folgenden Mitteilungen sind als ein Versuch systematischer Vorarbeit anzusehen für die heute sichtlich beginnende Entwicklung einer Theorie der Flüssigkeitszustände.

1. Allgemeines und Problemstellung.

Die Flüssigkeit wird seit jeher „ungerecht" behandelt: erst als unvollkommenes Gas, heute öfter als verwackelter Kristall oder als eine Mischung bzw. Zwischending zwischen beiden. Das ist richtig, wenn auch unvollständig. Man betrachtet Eigenschaften oder Zustände der Flüssigkeit, bei denen sich Gas oder Kristall oder beide noch einfach verhalten, so als ob der Einfachheit ihrer Gesetze kein Eintrag geschehen solle. Man mag aber sagen: Vielleicht kann man für Flüssigkeit einfache Gesetze finden, wenn man Bedingungen wählt, wo Kristall und Gas keine einfachen mehr zeigen. Hätte man so bald für Gas und Kristall Einfaches gefunden, wäre man zufällig zuerst auf einfache Bedingungen für die Flüssigkeit gestoßen und ebenso starr bei diesen geblieben?

Auch darum begann ich vor etwa zwei Jahrzehnten gern die Untersuchung der Gasreibung, wo sich die Gase nicht einfach verhalten — neben anderen Gründen, die ebenfalls darauf führten. Daß die Reibung gewählt wurde, bzw. ihr Kehrwert, die Fluidität, die „Flüssig"keit, geschah in der Erwartung, daß hier irgendwo der Schlüssel zum Einfachen der Flüssigkeiten liegen könnte. Daß sie zuerst am Gas gemessen werden sollte, versprach theoretisch zunächst mehr und war auch mit dem Blick darauf unternommen, daß der Übergang am kritischen Gebiet besondere Erkenntnis ermöglichen werde. Daß die Kenntnis der Gasreibung erlauben kann, sie als Korrektionsglied aus der Flüssigkeitsreibung auszuschälen, wird weiter unten auch gezeigt.

Nachdem das Löcher- und Käfigmodell, dessen ich mich 1919 bediente[1]), inzwischen a. a. O.[2]) sich entwickelt, bereits weitgehende statistisch-mechanische Behandlung erfahren hat und für manche Aufgaben schon gute Dienste leistet, ist es doch wegen der Begrenztheit der Leistungen aller Modellverfahren vorteilhaft, daneben induktiv-phänomenologische Arbeit und Experiment zu pflegen.

Damit sind Wurzel und Richtlinien dieser Arbeit skizziert.

Wir wenden uns zu der Sonderfrage nach dem Verhalten des Reibungskoeffizienten in der näheren und weiteren Umgebung der Sättigungslinie.

Messungen der inneren Reibung η_f an Flüssigkeiten und ihrem gesättigten Dampf η_d im Gleichgewicht miteinander, hier Zweiphasen-η genannt, sind nur mittelbar möglich; denn das Impulsgefälle bei der Messung läßt Gleichgewicht nur in einem Teil des Meßgutes zu.

Aber man kann aus solchen η, die weit unter dem kritischen Gebiet an Flüssigkeit oder Dampf getrennt gemessen wurden, isotherme η-Paare zusammenstellen als Zweiphasen-η. Denn hier ist η_d wie η_f weitgehend druckunabhängige reine Temperaturfunktion. In diesem Gebiet haben die η_d mit den η_f nach allgemeiner Auffassung, wegen der Verschiedenheit der Impulsübertragung im Modell, so wenig miteinander zu tun, daß man keine Beziehung zwischen ihnen zu erwarten pflegt.

Nahe T_k aber muß η_d stetig in η_f übergehen. Nach den einwandfreien Messungen ist das auch so. Eine mehr oder minder „gerade" und „symmetrisch liegende" Mittellinie, vergleichbar der von Cailletet-Matthias, halbiert die von der Grenzkurve umschlossene Fläche (P. Phillips 1912, siehe weiter unten). Hier werden beide η_l jeweils höchst druckabhängig. Hier sind also isotherm-isobare Wertepaare zusammenzustellen. Gerade für dies Gebiet interessiert der Einfluß von Temperatur und Druck auf die η.

Die Wahl geeigneter Funktion und Koordinaten in den η_l-Diagrammen zwecks Gewinnung einfacher Gesetzmäßigkeiten ist noch

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **106**, 149 (1919).

[2]) Vgl. vor allem J. Chem. Physics. U. A. H. Eyring und Mitarbeiter.

wenig variiert worden. Auch läßt sich aus den bisherigen η-Messungen mehr herausholen, als einstweilen geschehen ist.

2. Bisherige Messungen und unsymmetrische Diagramme.

a) Schrifttum.

Die Begründung der Kenntnisse auf diesem Gebiet verdankt man Warburg und v. Babo sowie Phillips, höchst exakte Messungen der holländischen Schule, Verallgemeinerung R. Plank's Arbeitsgruppe.

Zweiphasen-η haben gemessen:

mit Kapillarmethode (K. M.):

1. E. Warburg und L. v. Babo, Wied. Ann. N. F. **17**, 390 (1882). CO_2. Wenige bis heute nicht überholte Zahlen nahe T_k. An CO_2 bestätigt durch:
2. P. Phillips, Proc. Roy. Soc., Ser. A **87**, 48 (1912). Rankine's Tropfenverfahren. Erweiterung von 1. Wie dort sorgsame Korrektionsbeachtung. Die Messungen als Diagramm $1/\eta$ gegen p wiedergegeben in E. C. Bingham, Viscosity and plasticity (New York und London 1922).
3. H. Speyerer, Z. techn. Physik **4**, 430 (1923). H_2O, nur bis etwa 10 Atm. H. Speyerer, Z. VDI. **69**, 747 (1925). H. Speyerer, Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. Nr. 273 (1925). Diese drei Arbeiten sind grundlegend für diese Methode, siehe auch 5.
4. K. Sigwart, Z. VDI. **80**, 307 (1936); desgl. Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **7**, 125 (1936). H_2O. Die η-Meßzahlen liegen abnorm, schwanken sehr, werden kritisiert durch: H. Speyerer, Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **10**, 100 (1939).

mit Schwingscheibe (S. M.):

5. H. Kamerlingh-Onnes, C. Dorsman, S. Weber, Comm. Phys. Lab. Leiden **134a** (1913), u. Proc. Amst. **22**, 1375. H_2 mit Kapillarmethode; vgl. auch P. Günther, Z. physik. Chem. **40**, 626 (1924) und H. Vogel, Ann. Physik (4) **43**, 1235 (1914); vor allem: W. H. Keesom und G. E. Macwood, Physica **5**, 749 (1938). Gesättigter H_2-Dampf. Dieselben maßen ebenda 745—748 flüss. H_2; ziemlich fern d. Krit. P. (K. P.).
6. W. H. Keesom und A. van Itterbeek, ebenso an He, ebenda 734—744 (1938), für flüss. Zustand. Doch fehlt hier die Nähe von T_k. Es steigt η_f hier mit T. Die Messungen an H_2 nach 5. sind mit den Ergebnissen 1.—3. verträglich.

mit Fallkörpern (F. K. M.):

7. H. Stakelbeck, Diss. (Karlsruhe 1931) und Z. ges. Kälte-Ind. **40**, Heft 3 (1933). Technisch reine CO_2, SO_2, NH_3, CH_3Cl; Fallzylinder mit beidseitigen Dreizacknasen nach Lawaczek, vgl. Z. VDI. **63**, 677 (1919). Zu den Zahlen für flüss. CH_3Cl vgl. L. M. I. Stoel, Diss. Leiden und Comm. Phys. Lab. (Leiden 1891) [(Ref. von Graetz, Physik. Revue **1**, 513 (1892)], ferner Verbess. durch M. de Haas, Comm. Phys. Lab. Leiden (1893). Bearb. d. Stakelbeck-Ergebnisse durch seinen Lehrer R. Plank, Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **4**, 1 (1933). Siehe auch Kuprianoff, Die feste Kohlensäure (Stuttgart 1939).
8. G. A. Hawkins, H. L. Solberg, A. G. Potter, Trans. A. S. M. E. Petrol. mechan. Engng. **57**, 395 (1935). H_2O. Lawaczek-Anordnung mit Spulenanzeige des Fallkörperorts. Vgl. dazu L. Daugherty, ebenda 193.
9. E. Schröer und G. Becker, Z. physik. Chem. **173**, 178 (1935). $(C_2H_5)_2O$ und CO_2 (hier wenig Zahlen); Fallkugel, langsam um geneigte Achse rotierend, Apparat vgl. Chem. Fabrik **7**, 113 (1934). Bei CO_2 nur Dampf-η.

mit Düsenausströmung (D. M.):

10. W. Schiller, Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **5**, 71 (1934). H_2O. Wenig Zahlen. W. Ruppel, ebenda 155 (1935). Zusatzbemerkungen und Kritik auch bei W. Fritz, Z. VDI. **79**, 792 (1935). Die F. K. M. und D. M.-Zahlen sind alle in der Nähe des Kr.-P., mit denen der K. M. und S. M., namentlich im Dampfgebiet, nicht verträglich.

Das sind Arbeitsgruppen mit 3 bis höchstens 8 untersuchten Stoffen. Andere hierhergehörige Arbeiten sind mir zur Zeit nicht bekannt. In diesem Zusammenhang sind aber (siehe weiter unten) wichtig alle Arbeiten über η bei hohem Druck. Dahin gehören die folgenden:

11. Ludw. Hauser, Einfluß des Druckes auf die Viskosität des Wassers. Inaug.-Diss. (Tübingen 1900).
12. Rud. Ladenburg, Innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit vom Druck. Inaug.-Diss. (München 1906).
13. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **47**, 319 (1911/12); **61**, 57 (1926); **62**, 187 (1928).
14. A. Michels und R. O. Gibson, Mess. von Gasreib. bei hohen Drucken. Mess. von η an N_2 bis 1000 Atm. Proc. Roy. Soc., Ser. A **134**, 288 (1931).
15. A. Schmidt, Reib. von Hg unter hohen Drucken. Inaug.-Diss. (Leipzig 1933).
16. S. Kiesskalt, Einfluß des Druckes auf die Zähigkeit von Ölen usf. Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wesens Heft 291 (1927). Hier weitere Literatur.
17. Hersey, Theorie der Torsions- und Rollkugelviskosimeter und ihre Anwend. z. Mess. des Druckeinflusses auf die Reibung. J. Washington Acad. Sci. VI, **15**, 525 (1916).
18. Hyde, Reibung und Kompressibilität von Flüssigkeit bei hohen Drucken. Proc. Roy. Soc., Ser. A **97** (1920).
19. O. Faust, Innere Reibung von Flüssigk. unter hohem Druck. Z. physik. Chem. **86**, 749 (1914).
20. G. Nasini und G. Pastonesi, Gazz. chim. ital. **63** (1933). Luft bei 14° C bis 200 Atm.

b) Ergebnisse.

1. Die Reproduzierbarkeit der Meßzahlen ein und desselben Apparats war bei 8 mangelhaft, wie die graphische Darstellung zeigt, mehr noch bei 4. Die Ursachen sind unsicher zu beurteilen.

2. Die Übereinstimmung der Meßzahlen verschiedener Apparate bei gleicher Methode ist bei 1. und 2. fast durchweg ausgezeichnet, und auch 3. (und 5.) fügen sich dem an. Dagegen stimmen die Ergebnisse der Fallkörpermethoden schon untereinander auffallend unvollkommen,

z. B. bei verschiedener Form (und Größe) der Fallkörper.

3. Die Übereinstimmung der Meßzahlen verschiedener Methoden ist bei 1.—3. und 5. im Typus der Ergebnisse gut, besteht aber weder zwischen den übrigen Methoden noch zwischen letzteren und ersteren befriedigend.

4. Die Definiertheit der η als solcher ist nur dort gesichert, wo man das Reynolds-Kriterium scharf anwenden und die nötigen Korrektionen sauber ableitbar experimentell gewinnen kann. Das ist nur bei den Methoden „verteilten Gefälles" (K. M. und S. M., auch beim rotierenden Zylinder noch usf.) der Fall, nicht aber im selben Maß dort, wo das Gefälle mehr und mehr konzentriert und Wirbel beteiligt werden: Brauchbar sind noch lange Fallkörper mit gerundetem Vorderende, Strömungsform des Hinterendes (noch nie benützt); weniger gut mit gerundetem Hinterende (Bridgman); unzugänglicher der Berechnung bei den gekröpften Enden mit Führungsnasen (Lawaczek); nicht unbedenklich die fallende Kugel, wenn sie um geneigte Achse rotiert. Daß man jede derartige Anordnung, wenn sie nur reproduzierbar arbeitet, eichen kann, versteht sich, nicht aber, daß ein anderes Meßgut, falls es dasselbe „scheinbare" η liefert, auch mit dem Eichgut gleiches wirkliches η hat, ebenso strömt wie jenes.

5. Vergleichung der η, die mit verschiedenen Methoden gemessen sind, lehrt, daß man mit allen bei Flüssigkeiten nicht allzu nahe am Kr. P. und bei leidlich idealen Gasen (notfalls hinreichende Eichung vorausgesetzt) übereinstimmende η erhalten kann, nicht aber bei unidealen Dämpfen einigermaßen nahe beim Kr. P., und nicht bei Flüssigkeiten ganz nahe beim Kr. P. In den letzteren Fällen nämlich ergibt F. K. M. und D. M., verglichen mit K. M. oder S. M. zu hohe Reibungen. Und zwar um so mehr, je näher man beim Dampf dem Kr. P. kommt bis etwa dahin, wo sich die $1/\eta$ am stärksten mit dem Druck ändern; danach nimmt der Fehler wieder ab, um erst im Flüssigkeitsgebiet nahe dem Kr. P. leidlich zu verschwinden. Vgl. weiter unten Fig. 3 und

c) Diagramme.

Sie enthalten im allgemeinen η oder $1/\eta$ gegen den Druck p oder die Temperatur T aufgetragen, indem diese in homogener Phase η bestimmen, oder gegen den log dieser reduzierten Variabeln, um die Umgebung des Kr. P. zu vergrößern und allenfalls zu symmetrisieren.

Oder man hat η (bzw. $1/\eta$) gegen Volumen v oder Dichte d aufgetragen.

Endlich zog man gelegentlich dem η die kinematische Reibung η/d vor. In den p- oder T-Diagrammen wurde für das Zweiphasengebiet die Grenzkurve gezeichnet.

a) Druckdiagramme fallen nicht sehr einfach aus. Das sahen bereits Warburg und v. Babo (1). Phillips Fig. 3 zeigt η gegen p (2 S. 58) mit stark unsymmetrischer Grenzkurve, für CO_2. Bingham (loc. cit. 2) gibt Phillips' Zahlen im symmetrischeren $1/\eta$-Diagramm gegen p (siehe unsere Fig. 1). Die Ähnlichkeit mit

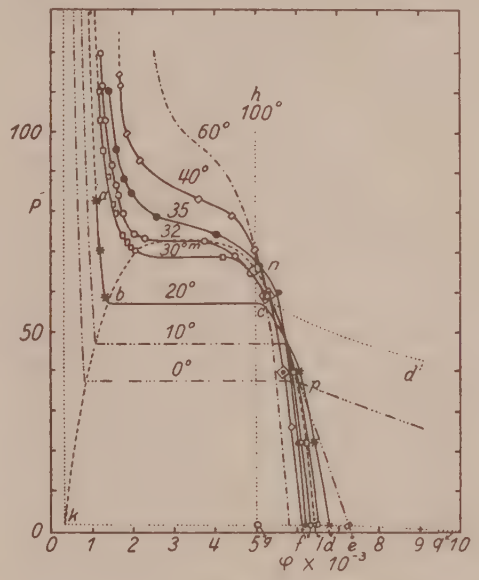


Fig. 1

van der Waals' v—p-Isothermenbild und die Möglichkeit „gerader" Mittellinie erkennt schon Phillips; desgl. den Innenverlauf von Isothermen im Innern der Grenzkurve, ihre und die gegenseitige Überschneidung von Isothermen noch auf der η_d-Seite. Auch daß η_d im Anschluß daran bis zum Kr. P. fast temperaturunabhängig, aber höchst druckabhängig wird. Irrtümlich meint er (siehe weiter S. 408), und andere gaben dies wieder, daß $1/\eta$ gegen p im Gegensatz zum v—p-Diagramm keine große Ausbiegung (wie bei v—p nach großen v) nach großen $1/\eta$ zeige; danach zeichnet Bingham auch die Grenzkurve (vgl. unsere Fig. 1) unten nicht ausgeschweift. Ob die Isothermenschnitte sich nur gegen einen Punkt häufen oder wirklich durch einen Punkt gehen, läßt Phillips offen. Alles dies findet man später auch in Fig. 1 bei Schröer und Becker (9), vor allem der Nebenfigur darin. Da ist keine Grenzkurve gezogen. Auch der Hinweis, daß die

Verhältnisse unterhalb des Isothermenschnittpunkts vergrößert gezeichnet seien, läßt Ähnlichkeit des Diagramms an dieser Stelle mit dem v—p-Diagramm unentschieden. Neu ist in dieser Figur die Eintragung des steilen Ansteigens von η bei sehr hohen Drucken; außerdem ist sie zu der unsymmetrischen Form η gegen p zurückgekehrt, wie auch mit der kinematischen Reibung, Fig. 2 ebenda.

Das Phillips-Diagramm, nach Bingham gezeichnet, hat die alten Messungen von Warburg und v. Babo an CO_2, wie Phillips bereits bemerkte, recht gut bestätigt. Was man vom Wasserstoff- und Wasserdampf-Diagramm weiß, fügt dem Bild Wesentliches nicht hinzu.

β) Temperaturdiagramme. R. Plank (7) sieht die Vorzüge von $1/\eta$ und trägt es gegen T auf, bedient sich da ebenfalls einer „Mittellinie", die er rechnerisch formuliert; sie liegt noch unsymmetrisch und ist gekrümmt.

γ) Dichtediagramme. Daß sie die einfachsten sind, fanden schon Warburg und v. Babo (1, ebenda S. 421); der Einfluß der Temperatur bei konstanter Dichte sei bei CO_2 so klein, daß er in einem Bereich von 8° C nicht sicher festzustellen sei; im übrigen wachse η mit T etwa im selben Maß beim gesättigten Dampf wie beim Gas. Dementsprechend zeigt auch Fig. 5 bei Phillips alle Punkte der Isothermen von CO_2 von 20 bis 40° C im η—d-Diagramm innerhalb der Fehler auf einer und derselben Kurve; sie steigt ohne Markierung des kritischen Gebietes beschleunigt an; der größte Teil der Krümmung verschwindet in Phillips' Fig. 6, wo η gegen d^2 aufgetragen ist, der Autor allerdings einen geknickten Zug aus zwei Geraden über die Punkte legt, wobei er vielleicht mit Recht darauf hinweist, daß bei sehr hohen Drucken die Isothermen sich nicht mehr decken.

In den η—d-Diagrammen liegt das Zweiphasengebiet auf der einen Seite der wenig gekrümmten Kurve, die das Diagrammfeld etwa diagonal durchzieht.

Man kann diese Vereinfachungen in der Dichtebeziehung durch Benützung der kinematischen Reibung η/d auch in das Druckdiagramm hereinbringen, das erfahrungsmäßig an sich das Verwickelte ist. Das tat Phillips in seiner Fig. 4 für CO_2 mit der 20°-, 30°- und 40° C-Isotherme, zu höheren Drucken zuerst steil fallenden, danach langsam wieder steigenden Kurven (beides übrigens verlangsamt), deren Minimum beim überkritischen System abgerundet ist, während unter dem Kr. P. der Steilabfall je beim Sättigungsdruck — nach Phillips! — stetig, wenn auch mit einem scharfen, etwa rechtwinkligen Knick in den Aufstieg weitergeht. An der Knickstelle setzt der Autor die Kurven ungeknickt fort, sie zu einem Ring im Unstabilen aneinanderschließend. Jedoch mit dem vorsichtigen Hinweis auf den, wenn auch sehr kleinen Abstand der einander nächsten Meßpunkte von Dampf und Flüssigkeit jeweils. Ob also die kinematische Reibung koexistenter Phasen Dampf—Flüssigkeit wirklich je gleich oder nur nahe gleich ist, läßt er offen, und man kann auch heute nichts anderes sagen (vgl. Fig 2).

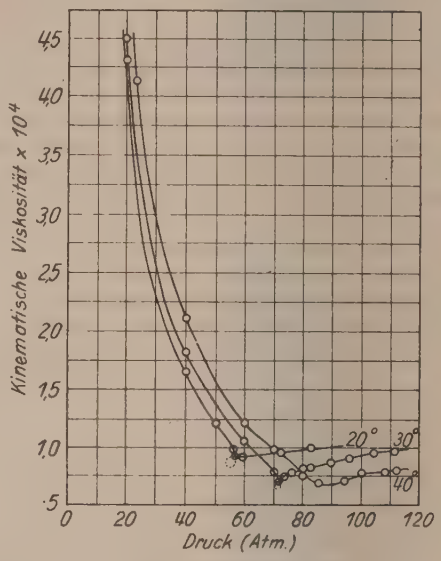


Fig. 2. CO_2 nach P. Phillips.

Die Ergebnisse von Schröer und Becker (siehe S. 406) beziehen sich auf die Fallkugelmethode, worüber schon gesprochen wurde, und können daher einstweilen hier im Quantitativen zum Vergleich nicht beigezogen werden; so ist z. B. bei ihnen in Fig. 2 die gezeichnete Lage der Grenzkurve (S. 191) für Äther nicht verständlich. Denn hier bedeutet Grenzkurve nicht das übliche. Wie die übliche Grenzkurve wirklich liegt, und wie auch bei Phillips an Stelle der „Schlußringe" (siehe oben) gezeichnet werden müßte, wird sich weiter unten zeigen. Man verdankt aber den Autoren eine Anregung, und Phillips wie Warburg und v. Babo die ganze Grundlage des Gebietes.

δ) Van der Waals-Kamerlingh-Onnes-Diagramme. Zwar nicht für das Zweiphasengebiet selbst, aber für den (siehe weiter unten) dabei wichtig werdenden Gaszustand haben die über diesem Abschnitt genannten Forscher jene Reduktionen entwickelt, die im Ähnlichkeitsprinzip gipfeln. Danach verhalten sich die η verschiedener Stoffe in korrespondierenden Zuständen wie $M^{1/2} p^{2/3} T^{-1/6}$, wo M das Molgewicht, p der Druck, T die absolute Temperatur. Beson-

ders gut gilt dies nahe dem Kr. P.[3]). Damit kann man die Vergleichbarkeit für verschiedenes Meßgut erhöhen und die Kennpunkte aller Stoffe etwa auf einer einzigen Kurve vereinigen. Die Gültigkeit ist durch die mechanischen Ähnlichkeitsbedingungen eingeschränkt, so daß also Assoziation usf. im allgemeinen stört.

Dies war, was auf unserem Gebiet als die einfache Tatsachenlage als bekannt gelten kann.

2. Diskussion der Messungen und Diagramme.

a) Messungen und Methoden.

Es fehlt sehr an Messungen auf unserem Gebiet. Denn Arbeiten mit Drucken bis mindestens 250 Atmosphären und bei Temperaturen zugleich bis mindestens 400° C sind umständlich, zeitraubend, kostspielig und dem Anschein nach ohne Aussicht auf prinzipiellen Gewinn deshalb, weil das Gebiet nicht im derzeitigen Mittelpunkt theoretischer Pflege liegt. Damit hängt zusammen, daß nicht selten mangelhaft definierte η gemessen werden. Hinzu kommt häufig Angreifbarkeit der Apparate durch das Meßgut. Sie schließt besonders wichtige und auch technisch interessante Stoffe oft aus.

Man muß also, um die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten hier aufzudecken, zuerst an nicht angreifenden Stoffen messen, die wissenschaftliche Grundlage des Gebiets erst entwickeln, um dann die η-Eigenschaften angreifender Stoffe mittelbar ableiten zu können. Diese Arbeit aber fällt in ein Variabelnfeld, wo die modellmäßige Theorie ganz in den Anfängen steht, so daß nur von phänomenologischer Arbeit zunächst ein Erfolg zu hoffen ist; der induktiven Richtung, woraus die gegenwärtige Naturwissenschaft erwachsen ist, und welche ihre Bedeutung für jenes frühe Erfahrungsstadium immer behalten wird, worin sich die Erforschung der isotropen kondensierten Zustände heute noch befindet.

Zu den Messungen und der Fehlerkritik am Gemessenen, welche zusammen mit der in üblichen Koordinaten vollzogenen Wiedergabe der Zahlen in Kurven die Grundlage der heutigen Kenntnis des Gebiets ausmachen, ist an Hand des schon (siehe S. 407) über die Methoden Gesagten festzustellen:

In den Gebieten, wo kleine Druckunterschiede — z. B. vor und hinter einem Fallkörper — sehr großen Einfluß auf Dichte und Reibung gewinnen, und auf die thermischen Eigenschaften, also vorab in der Nähe des Kr. P. muß auf die Benützung der Fallkörpermethoden, mindestens der mit konzentriertem Gefälle, verzichtet werden, sofern man definierte η_d überhaupt oder ganz nahe dem Kr. P. definierte η erhalten will; mindestens bis auch die F. K. M. als solche diejenige experimentelle Durcharbeitung und Kritik[4]) erfahren hat wie die K. M. Das hat sie meist noch nicht.

Messung, Fehlerkritik und übliche Diagrammdarstellung ist nun aber nicht alles, was heute schon ohne Entwicklung von Modellen geschehen kann. Die Wahl der Projektionsfunktionen und die Notation, wodurch das Gemessene einfach und symmetrisch dargestellt werden kann, für spätere lebensfähige Modelle eine Grundlage, kann mehr berücksichtigt werden.

b) Diagramme.

Druckdiagramme. Nahm man zu Bingham's Figur (Fig. 1) der Phillips-Zahlen 1922 andere η-Werte damaliger Zeit hinzu, hätte man erkannt, daß $1/\eta$ gegen p nicht gar so verschieden von dem v—p-Isothermen-Diagramm ausfällt (vgl. auch 9.). Heute jedenfalls sieht das vollständige Diagramm der Tatsachen aus wie Fig. 3 links; weit nach großen $1/\eta$ ausgedehnt wie das v—p-Diagramm nach großen v. Auch die Grenzkurve hat qualitativ dieselbe Form wie dort, mit einem Wendepunkt auf der Seite großer $1/\eta$, wie dort großer v. Als Unterschied gegen das v—p-Diagramm zeigt unsere für CO_2 entworfene Figur, wie die Isothermen von innen an die Grenzkurve treten, von tiefen Temperaturen her, bis zu jenem noch unter dem Kr. P. gelegenen Dampfgebiet, wo die gemessenen Isothermen sich gegenseitig und mit der Grenzkurve in nahe beieinander liegenden Punkten etwas regellos schneiden. Dieses von Phillips nicht zweifellos als einheitlichen Punkt aufgefaßte, vielleicht bis zum Kr. P. reichende Gebiet mag das Phillips-Gebiet heißen (Ph. G.). Sein Beginn von tiefen Temperaturen her heiße der untere, sein Ende gegen den Kr. P. hin der obere Phillips-Punkt (u. und o. Ph. P.). Zu Fig. 3 links geben wir folgende ins einzelne gehende Erklärung:

$1/\eta$ (abs. Einh.) gegen p in Atm. für CO_2. Vgl. Fig. 1 (Bingham).

Flüssigkeitsgebiet von 5,11 bis 72,56 Atm. $= p_k$ nach R. Plank-Kuprianoff (7). Isothermen durchgezogen bis $p = 0$, wo sie horizontal verlaufen müssen. Koexistenz-Isobaren, nach R. Plank und J. Kuprianoff (Die feste Kohlensäure, Stuttgart 1939),

[3]) S. Weber, Physica VI, 6, 551 (1939).

[4]) Vgl. die sorgfältige Arbeit von R. Wobser und Fr. Müller, Kolloid-Beih. 52, H. 6/7 (1941), η-Messungen an Gasen mit Höppler-Viskosimeter; deren Kenntnis ich Herrn Wo. Ostwald verdanke.

unterbrochen gezogen für $T = 216{,}5$ (Tripelpunkt), 233, 248, 258, 263, 273, 283, 293, 303, 16° K.

Grenzkurve des Zweiphasengebiets punktiert, nahe T_k in der üblichen Weise gezogen, quert im K. P. bei $1/\eta_k$ die Horizontale, welche durch den strichpunktierten („geraden") krummen Durchmesser tangiert wird.

Über der η_k-Horizontalen stehen von links nach rechts die Kennzeichen der Beobachter der Kurvenpunkte:

× M. Trautz u. F. Kurz (Ann. Physik [5] 9, 891, 1931, wo auch die älteren Zahlen zitiert sind) bis herab zu Z.-Temp. Tiefer Maass und Sutherland (Canad. J. Res. 6, 428, 1932). Beide nur Punkte bei etwa 1 Atm. Druck für Temperaturen $T = 216{,}5$, 233, 248, 258, 263, 273, 283, 293° K von oben nach unten ablesbar, darunter unter B bei $T = 350$, 400, 450, 500, 550, 1060° K. Desgl. Isothermen nach P. Phillips (loc. cit.) für die eingedruckte Nummer: 1 bei 293,16, 2 bei 303,16, 3 bei 305,16, 4 bei 308,16, 5 bei 313,16° K. Punkte außerhalb der Isothermen durch Striche an die zugehörigen geheftet. Isothermenstücke über 313 mit geschätzten p-Koeffizienten schräg gelegt.

Y aufrecht und umgekehrt: E. Warburg und L. v. Babo (loc. cit.); A bei 305,76, B bei 308,16, C bei 313,46° K. Flüssigkeits-Isotherme ohne Gasast bei 298,16 K. Stimmen mit den Phillips-Messungen laut Bild sehr gut überein. Auf das bisher Erklärte, wirklich Festliegende, das alles aus der Kapillarmethode stammt, stützt sich im Bild Grenzkurve und Mittellinie.

⊙ H. Stakelbeck (loc. cit.). Die Flüssigkeits-Isothermen 258, 263, 273, 283, 293 reihen sich trotz des nur technisch reinen CO_2 brauchbar an; wie auch die einzige gezeichnete Gas-Isotherme 313,16 K, soweit sie unter $1/\eta_k$ bleibt, guten Anschluß an 5 und C gibt; ihr oberer Teil aber zeigt, was die der Übersicht wegen nicht gezeichneten Dampf-Isothermen der F. K. M. alle zeigen, viel zu tiefen Verlauf. Ihre Sättigungsenden aber sind eingetragen und durch eine von etwa Punkt 2 nach links oben laufende „Grenzkurve" gestrichelt verbunden.

\+ Schröer-Becker (loc. cit.), im Flüssigkeitsgebiet noch roh brauchbare Punkte mit F. K. M. erhalten für eine Temperatur; im Dampfgebiet aber liegen die Punkte dieser Isotherme, kurz über 1 links beginnend, nach rechts steil gegen den Kr. P. hinzielend, ganz wo anders als alle anderen Meßpunkte.

\- - - Die Sättigungsisobaren (J. Kuprianoff, loc. cit.) für die schon genannten Temperaturen eingezeichnet, lassen zusammen mit den gut gemessenen Isothermen und den allgemeinen Erfahrungen über den p-Koeffizienten der η einen wesentlich anderen Verlauf der frei eingezeichneten kurzen Isothermenstücke zwischen 216,5 und 293 eben wegen der Kürze der Stücke nicht zu; sonst wäre man zu ganz unwahrscheinlich hohen Druckkoeffizienten der Tieftemperatur-η genötigt. An der geschweiften Grenzkurvenform analog der v-p-Isotherme, und an dem Innenverlauf dieser Isothermen in ihr zum Unterschied von der v-p-Isotherme kann also kein Zweifel bestehen.

\- - - - - „Gerade" Mittellinie, schon von Philipps hier erwähnt.

o—o Grenz-Isobare des flüssigen Zustands.

Theoretisch und empirisch gesichert ist, daß die Isothermen, je höher T und je tiefer p ist, desto weiter von $p = 0$ ab horizontal, d. h. druckunabhängig bleiben müssen; das ist eine reine „η-Idealitäts"-Sache und hat mit einem beidseitig begrenzten „Boyle-Gebiet" keine Ähnlichkeit.

Die Figur verdeutlicht neben dem schon Besprochenen die Fehlerbereiche auch der besten Messungen, besonders nahe der Überschneidungsstelle (Ph. G.).

Fig. 3 links liefert folgende, mindestens für CO_2 sichere, z. T. neue Tatsachen:

1. Unter dem Ph. G., bei tieferen Temperaturen also, ist gegenseitiges Überschneiden von Isothermen nicht nachgewiesen.

Möglich bliebe, daß Isothermen sehr nahe bei jeweiliger Sättigung zuerst die Grenzkurve schnitten, sie nach kurzem Bogen abermals schnitten beim Treffpunkt mit der Dampfdruckordinate, dann müßten sie sich auch gegenseitig schneiden. Die Einhüllende aller der kleinen Bögen wäre eine genäherte Parallele zur Grenzkurve; ihre physikalische Bedeutung wäre erst zu entwickeln.

2. Unter dem Ph. G. ist also auch Grenzkurvenschnitt der Isothermen nicht vor der Sättigung nachgewiesen.

Unter der Grenzkurve sind gegenseitige Isothermenschnitte unter dem Ph. G. durch die Monotonie der T- und p-Koeffizienten der η_d und die Lage der Sättigungsordinaten ausgeschlossen.

3. Das Ph. G. beginnt etwa am Wendepunkt der Grenzkurve (ähnlich beginnt ein Gebiet von Isothermen-Wendepunkten im v—p-Diagramm von großen v her wenig unter T_k und reicht über T_k hinaus; was neben dem Kr. P. weitere ihm naheliegende ausgezeichnete Punkte ergibt; dort zweigt asymptotisch die Kurve geometrischen Ortes der Schnittpunkte der Isothermen miteinander ab, deren genauerer und weiterer Verlauf erst zu erforschen ist: die Schnittpunktskurve im $(1/\eta)$—p-Diagramm. Daß die Isothermen einander und die Grenzkurve über dem K. P. schneiden müssen, ist gewiß.

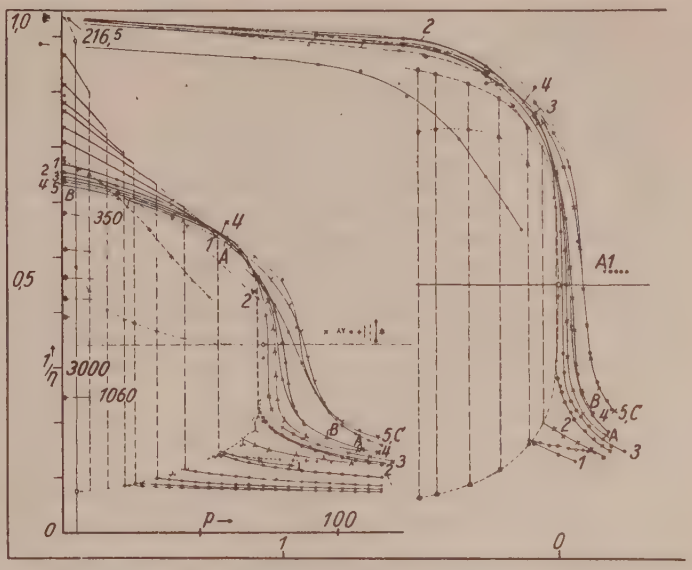
4. Der Temperaturabstand u. Ph. P.—Kr. P. umfaßt wenige Grade, ist mitunter von der Größenordnung des Wendepunktsabstands im v—p-Diagramm und zugleich:

5. Von der der Eötvös-Korrektion, des T-Abstands vom Kr. P., den geradliniger Verlauf der molaren Oberflächenenergie extrapoliert.

6. Unmittelbar über dem Kr. P. schneiden die nächsten Isothermen die Grenzkurve bei $1/\eta$ erheblich über $1/\eta_k$, beim o. Ph. P.

7. Die weiteren Isothermen gegen höhere T schneiden dann jeweils zuerst die

Fig. 3. CO_2.
Äußere Figur:
$\eta_{id}/\eta_{gem.}$ gegen $\log p/\pi$.
× Warburg und v. Babo, A—C.
⊗ Phillips, 1—5.
⊙ Schröer-Becker.
⊕ Stakelbeck.
⊞ Stakelbeck, Sättigungspunkte.
Innere Figur: (η in cgs)
$1/\eta_{gem.}$ gegen $p_{at.}$
× Trautz und Kurz, Maaß und Sutherland, Phillips, 1 5.
λY Warburg und v. Babo, A—C.
⊙ Stakelbeck.
+ Schröer und Becker.
— — — Sättigungs-Isobare (Kuprianoff).
—·—·— „Gerade" Mittellinie.
o—o Grenzisobare des flüssigen Zustands.



Grenzkurve bei immer tieferen $1/\eta$ und bei höheren p einander, indem sie ihre S-Krümmung zu immer höheren p verschieben und zugleich abflachen und tiefer sinken.

8. Bei den höchsten p muß ein weiterer S-Abfall eintreten, zum „Hochdruck-Glas" hin.

9. Die Messungen im Ph. G. bis zum Kr. P. allein würden selbst die Schnitte zwischen Isothermen unter sich und mit der Grenzkurve ungewiß lassen. Aber mit den anderen angeführten Tatsachen zusammen legen sie die Wahl nahe zwischen folgenden 3 Fällen; die Entscheidung zwischen diesen lassen die Messungen auf lange wohl offen:

9a. Vom unteren Ph. P. bis zum Kr. P. fehlen wie unter dem u. Ph. P. alle Schnittpunkte von Isothermen untereinander oder mit der Grenzkurve und zwar

9a 1. Die Isothermen decken einander und die Grenzkurve vom u. Ph. P. bis zum Kr. P. Dies ist die speziellste und daher anspruchsvollste Annahme, die einem einheitlichen Ph. P. entspräche.

9a 2. Die Isothermen treffen die Grenzkurve auch zwischen dem u. Ph. P. und dem Kr. P. alle von innen anstoßend, bis die kritische Isotherme die Grenzkurve im Kr. P. berührt. Auch das Anstoßen der anderen Isothermen wird fast berührend erfolgen. Bei dieser Auffassung wäre unmittelbar über dem Kr. P. ein Isothermenschnitt mit der Grenzkurve nahe dem Kr. P. zu erwarten, wogegen das Experiment zu sprechen scheint. Außerdem gäbe es dann ein Ph. G. nur wegen der Schnitte vortäuschenden Versuchsfehler, und in Wirklichkeit gar nicht unter dem Kr. P.

9b. Vom u. Ph. P. an schneiden die Isothermen einander und die Grenzkurve, bevor sie letztere je im Sättigungspunkt treffen, was um so berührender eintritt, je näher am Kr. P. Die Einhüllende entfernt sich also zwischen u. Ph. P. und Kr. P. zuerst von der Grenzkurve und nähert sich ihr dann asymptotisch. Ein o. Ph. P. im eigentlichen Sinn kann dann nur der Kr. P. selbst sein. Und wegen der in ihm von hoher Ordnung eintretenden Berührung von kritischer Isotherme und Grenzkurve muß der Schnittpunkt der experimentell von ihr trennbaren nächsten Isotherme mit der Grenzkurve bei einem $1/\eta$ erheblich höher als $1/\eta_k$ erscheinen.

Der Unterschied zwischen 9a 1. und 9b kann experimentell beliebig klein sein; was hier meßbar zugrunde liegt, hat schon Phillips formuliert: Im Ph. G. hängt η_d in der Hauptsache nur noch, und zwar sehr stark, vom Druck ab, aber kaum mehr nachweisbar von der Temperatur. Das Ph. G. ist jetzt der Bereich vom (u.) Ph. P. bis zum Kr. P., und in diesem Sinne werden wir künftig den Ausdruck Ph. G. und Ph. P. benützen. Im Ph. G. fallen die Isothermen praktisch zusammen und mit der Grenzkurve. Daher man eine besonders einfache Druckfunktion für die kritische Isotherme mit Recht erwarten darf. Diese Erscheinung, daß die sonst stets T-abhängige Reibung

hier T-unabhängig sei, darf man wegen der Enge des T-Bereichs nicht überschätzen. Die Meßfehler sind hier weitaus groß genug, um hierin eine so geringe T-Abhängigkeit gar nicht wahrnehmen zu lassen, wie sie das ideale Gas hier hat (siehe weiter unten S. 414). Man kann also mit gleichem Recht sagen: Im Ph. G. hängt η_d nicht wesentlich anders von T ab, als wenn ideales Gas vorläge, wohl aber enorm vom Druck bzw. Dichte.

Druckdiagramme der kinematischen Reibung. Im Diagramm von Phillips (siehe dort Fig. 4) muß wie in jedem p-Diagramm das koexistente Phasenpaar mit seiner aufgetragenen Eigenschaftsgröße auf einer über dem betreffenden Sättigungs-p errichteten Ordinate (Sättigungsisobare) erscheinen, je nur mit einem Punkt, wenn die Eigenschaftsgröße bei Sättigung für beide Phasen gleich ist, andernfalls mit zwei Punkten, die auf der senkrechten Sättigungsisobare übereinander liegen. Nach dem Befund von Phillips für seine zwei unterkritischen Temperaturen ist beides möglich. Aber in jedem Fall muß dann seine Figur anders gezeichnet sein, gegen die schon die Herren Schröer und Becker Einwände erhoben.

Bei Koinzidenz der Werte für beide Phasen muß die Kurve den kritischen Druck berührend stetig laufen, also Phillips' scharfe Ecke fehlen.

Bei Verschiedenheit der beiden Werte muß der eine senkrecht über dem anderen liegen, mit ihm durch die Sättigungsordinate verbunden, die an beide Isothermen im Knick anstoßen wird. Diese Ordinate wird durch die vom v—p-Diagramm her bekannte S-förmige (im Phillips-Bild also waagerecht liegende) Instabilitätskurve geschnitten. Dies scheinen z. B. Schröer-Becker's Messungen am Äther trotz F. K. M. hinreichend zu beweisen.

Die von Phillips gezeichneten Ringe könnten von einem anderen Diagramm stammen.

Bedenkt man nämlich, daß die „Zweiphasenzunge", die von der Grenzkurve umschlossen ist, in Phillips' Fig. 4 lang und schmal (unsere Fig. 2) schräg nach rechts unten sich strecken muß bis zum Kr. P., so kann man eine solche Zunge nach rechts oben erwarten, wenn man nicht η/d, sondern d/η gegen p aufträgt (Fig. 4). Dann steigen die Dampfisothermen schräg aus der linken Ecke fast geradlinig auf, zuletzt beschleunigt zu einem sehr spitzen Maximum, auf welches ein ebenfalls beschleunigter Abfall folgt — über dem Kr. P. Beim Kr. P. ist die Spitze vermutlich scharf. Unter dem Kr. P. liegt, wenn auch in den Fehlern ungewiß, ein auf den Koordinatenursprung zielendes Zweiphasengebiet, je steil aufsteigend von links unten von den Dampfästen getroffen, von rechts her von den Flüssigkeitsästen wenig ansteigend durchquert, bis zum Sättigungspunkt über dem des betreffenden Gasastes. Man kann auch hier eine S-Kurve annehmen, indem man den Flüssigkeitsast die Grenzkurve von innen berühren läßt; verträglich ist das mit allem, was vorliegt. Aber wenn man die Innenberührung der Grenzkurve vermeiden müßte — vielleicht findet man später Gründe dafür — dann bleibt nur die z. T. außerhalb der Grenzkurve belegene Ringschließung. Auch diese Frage also bleibt zunächst offen, wird aber noch deutlicher, wenn man die kinematische Reibung noch durch den Druck dividiert und den Quotienten gegen p aufträgt. Fig. 5 zeigt den Isothermenverlauf. Die Regelmäßigkeit und waagerechte Lage des Zweiphasengebiets wird nur sehr roh zu behaupten sein, aber die Verschärfung der Maxima zum Kr. P. hin sowie die Art, wie das Zweiphasengebiet von den Flüssigkeitsästen geschnitten wird, ist richtige Tatsache. Die Doppelpfeile zeigen aber, wie groß in dieser Projektion die Diskrepanz zwischen den sonst gut übereinstimmenden Zahlen von Phillips einerseits, Warburg und v. Babo andererseits ist; denn jedes Pfeilpaar verbindet je zwei Isothermen, die zusammenfallen sollten, ohne die Diskrepanz.

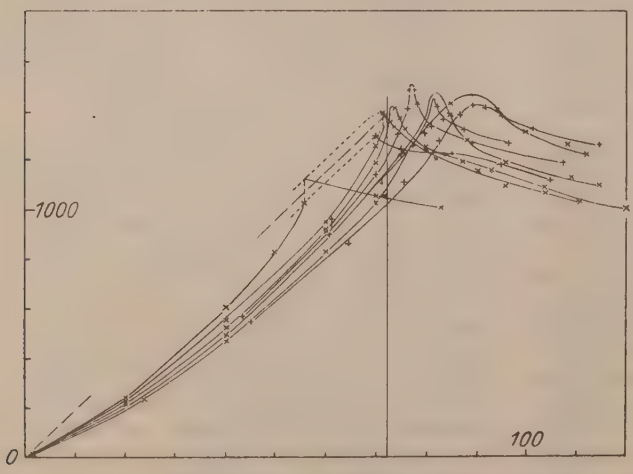


Fig. 4. CO_2. d/η gegen p_{at}.
Punkte nach Warburg und v. Babo und Phillips.

Über Temperaturdiagramme ist wenig zu sagen, da sie wenig eingehend behandelt sind. Für H_2O

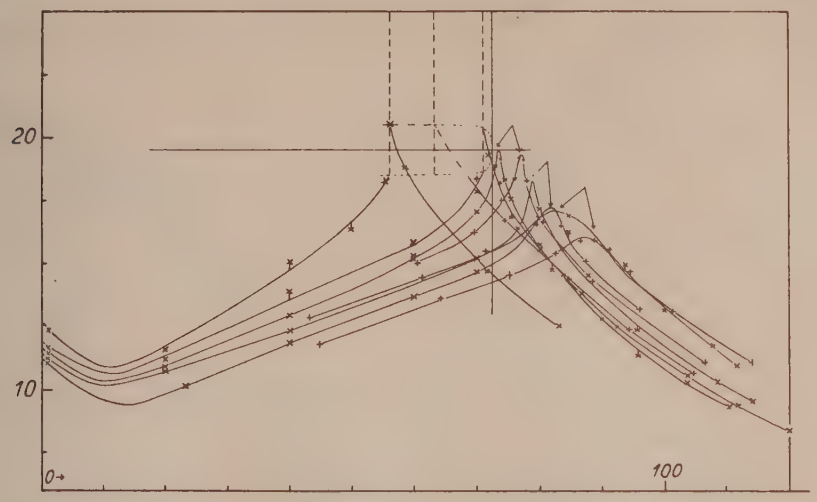


Fig. 5. CO_2. η/pd gegen p. Punkte nach Warburg und v. Babo und Phillips.

schwankte die Auffassung über ihre richtige Form (vgl. Schrifttum) gelegentlich erheblich.

Über Dichtediagramme ist das Wichtigste schon gesagt.

4. Symmetrisierung der Zweiphasendiagramme.

a) Symmetrisierung der Temperaturdiagramme.

Fig. 6 rechts zeigt die Grenzkurve für CO_2 η gegen T, mit geneigter und krummer Mittellinie; mittlere Figur $1/\eta$ gegen T, schon unsymmetrischer (R. Plank, loc. cit. 7); über dieser Figur ist $1/\eta$ für ideales Gas, genau gesagt für rund 1 Atm. Druck eingetragen[5]).

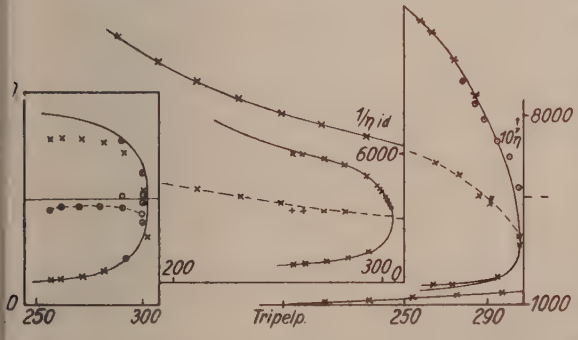


Fig. 6. CO_2 (Warburg und v. Babo, Phillips, z. T. Stakelbeck).
Rechts: 10^7 $\eta_{gesättigt}$ gegen T; $\eta_K = 1515$, $\eta_{Kr} = 3600 \pm 100$ ($\times 10^7$).
Mitte: $1/\eta_{id}$ oben, $1/\eta_{gesättigt}$ unten, gegen T.
Links: $\eta_{id}/\eta_{gesättigt}$ gegen T.

Die mittlere Figur zeigt: Der krumme schiefe Durchmesser der Mittelfigur ist mit dem $1/\eta_{gas}$, dessen Kurve darüber verläuft, etwa affin. Also gibt die dimensionslose, „idealreduzierte" Fluidität $\eta_{id}/\eta_{gem} = 1/\eta_r$ im linken Bild eine symmetrische Grenzkurve mit gerader und waagerechter Mittellinie. Die tiefer liegenden Punkte darin entstammen der F. K. M.

Auch für die anderen Stoffe, deren η im fraglichen Gebiet gemessen sind, ist das Zahlenmaterial mindestens verträglich mit dieser an CO_2 gefundenen Beziehung.

Fig. 7 zeigt die η_{id}/η gegen T/T_k für CO_2, H_2O, H_2, Hg und beleuchtet das Herausfallen der F. K. M.-Zahlen, im Dampfast nahe dem Kr. P., ebenso wie die z. T. viel größeren Schwankungen der Messungen in diesem Kurventeil.

Die Fallkörpermessungen sind auch hier nicht verwendbar. Die so entstehenden zum relativen $1/\eta_r = 1/2$ von 0 bis 0,5 und von 1 bis 0,5 symmetrischen Grenzkurvenbogen lassen sich durch bereits tabellierte bekannte Funktionen in den Fehlern darstellen, z. B. durch $\sin z = u + iv$; Kurven $v = \text{const.}$ in der z-Ebene.

Damit ist die Grenzkurve im $1/\eta$-T-Diagramm des Einstoffsystems erledigt, falls sich, was kaum in nächster Zeit zu entscheiden ist, diese an CO_2 erhaltene Beziehung als allgemein genau bewähren sollte.

[5]) M. Trautz und F. Kurz, Ann. Physik (5), 9, 981 (1931); hier das ältere Schrifttum und frühere Zahlwerte von η. Dazu weiter Sutherland und Maass, Canad. J. Res. 6, 428 ff. (1932) und M. Trautz, Ann. Physik (5), 16, 883 (1933).

Fig. 7. $\eta id/\eta_{gesättigt}$ gegen log T/d für CO_2, H_2O, H_2, Hg.

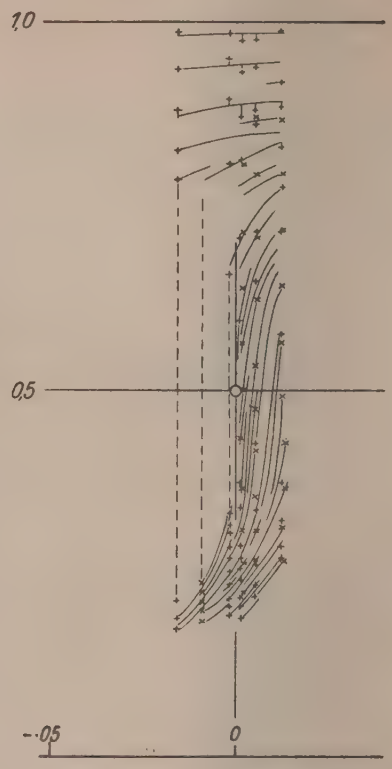


Fig. 8. CO_2. Isobare $\eta id/\eta_{gem.}$ gegen log T/d.

Aber auch die Isobaren im selben Diagramm, wobei zweckmäßig die reduzierte Temperatur logarithmisch aufgetragen und dadurch eine Symmetriesteigerung auch in der Horizontalen bewirkt wird, geben dann ein einleuchtendes, von Verwicklungen freies Bild. Vgl. Fig. 8, worin $1/\eta$ gegen log T/T_k gezeichnet ist. Die Isobaren scharen sich ohne Schnittpunkte, nur von außen an die Grenzkurve stoßend, als glatte S-Kurven, wie es scheint mit Wendepunkt je nur auf $1/\eta_r = 0{,}5$, darstellbar durch die aus der chemischen Dynamik vertrauten Formeln, drehspiegelsymmetrisch zur Horizontalen durch den Kr. P. Soweit das Formale.

Die Fluiditäten auch bei niederen Drucken, die obersten Kurvenstücke im Isobarenbild, steigen mit steigender Temperatur entsprechend dem reinen Flüssigkeitsverhalten.

Aus unserer Figur ist die ideale Gasnatur eliminiert (zu deren Darstellung man mit reinen Abstoßungskräften auskäme), der ganze Rest als Flüssigkeitserscheinung rein herausgestellt. Es ist damit für wirkliche Flüssigkeit, nicht für ein Grenzfallmodell, ein lange gesuchter Blickpunkt gefunden, von dem aus die Flüssigkeit einfach sich verhält. Er war deshalb hier zu suchen, weil hier das Gas mit seinem verwickelten η-Temperaturkoeffizienten sich nicht einfach verhält. Wo sich das Gas einfach verhält, darf man nicht dasselbe von der Flüssigkeit erwarten. Vielleicht ist dies die einfachste Beziehung, die sich für den flüssigen Zustand und seine Abgrenzung bisher ergeben hat.

Wieweit sie allgemein gilt, können nur künftige Messungen mit der K. M. oder S. M. lehren. Immerhin spricht, was man bisher vom Wasser weiß, das doch verglichen mit CO_2 höchst abnorm ist, dafür, daß es sich ebenso verhält. Und weder H_2 noch Hg scheinen zu widersprechen. Selbst wenn H_2O es übrigens täte, bliebe noch immer eine ganz ungewohnte Vereinfachung für nichtassoziierte Flüssigkeit als Tatsache bestehen.

Helium kann man nicht beiziehen, weil für das kritische Gebiet die Gas-ηid nicht bekannt, aber Quanteneffekte beteiligt sind. He_{II} ist außerdem rheologisch ganz abnorm.

b) Symmetrisierung der Druckdiagramme.

Sie zeigt Fig. 3 rechts, das man mit Fig. 3 links vergleiche, vollends unter Beiziehung der Vergrößerung des oberen Teils der rechten Figur.

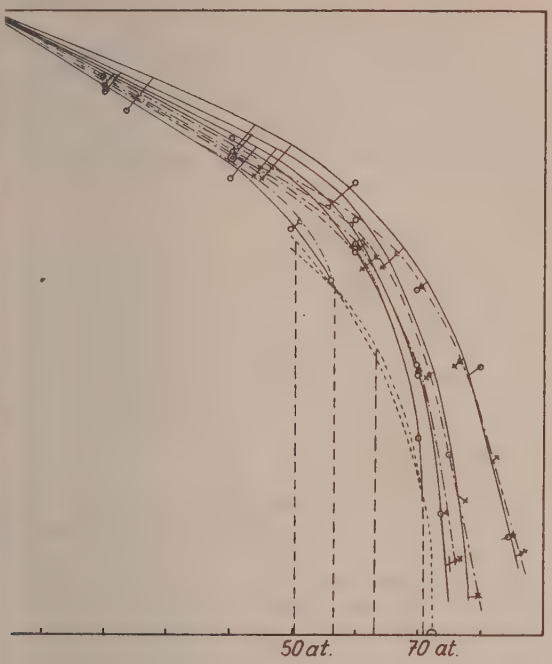


Fig. 9. $\eta id/\eta gem.$ gegen $p at$
(Messungen von Warburg und v. Babo, Phillips).
— — — Grenzkurve, zwei mögliche Lagen.
——— Zwei mögliche.
—·—·— Isothermen-Lagen.

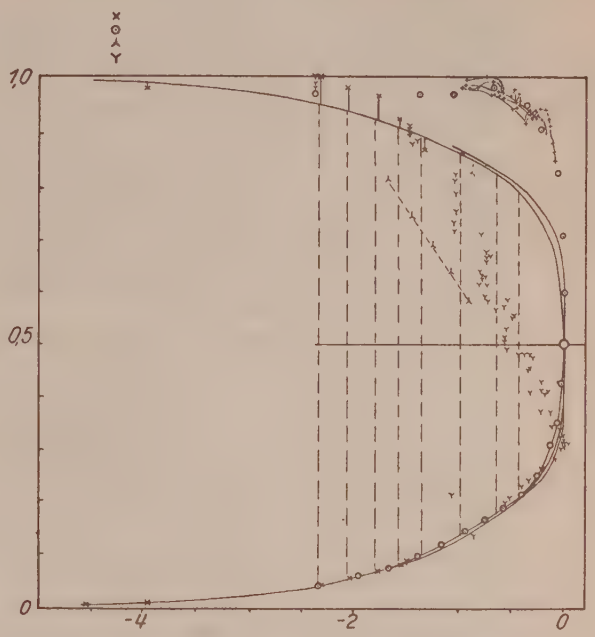


Fig. 10. H_2O. $\eta id/\eta gesättigt$ gegen log p/π.
× Speyerer.
⊙ Sigwart, unausgeglichen +.
⅄ Schiller.
Y Hawkins, Solberg, Potter.

Fig. 9. Vergleiche die folgende

Erklärung zu Fig. 3 rechts, Fig. 9 und 10.

$\eta id/\eta gem.$ gegen log p/p_k, für CO_2 (statt ηid die Zahlen für etwa 1 Atm.) Vergrößerung des oberen rechten Teils in Fig. 9, wo gegen p selbst aufgetragen. Isothermen für H_2O in Fig. 10, wieder mit log p/p_k. Sie strahlen bei p aus der linken oberen Ecke, in die sie asymptotisch streben bei log p.

Koexistenz-Isobare für $T = 258, 263, 273, 283, 293, 303, 16^0$ K, jeweils unterbrochen gezogen nach R. Plank und Kuprianoff (loc. cit. 7), für CO_2 Fig. 3 rechts und für 373, 393, 413, 433, 453, 491, 541, 570 und 647, 16^0 K = Kr. P., gezogen nach W. Koch, Wasserdampftafeln, für H_2O.

Grenzkurve des Zweiphasengebiets bei CO_2 zwischen Rechtecken (R. Plank-Kuprianoff). Zum geraden, waagerechten Durchmesser symmetrisch; Beleg Isobare 293, 303; auch 298 paßt dazu, beim Flüssigkeitszustand. Für ihn stammen die 4 weiteren Punkte von Stakelbeck und ihre Spiegelpunkte schließen (obwohl technische Gase) an das 293—303-Stück gut an. Dagegen liegen (unterbrochener Kurvenzug) die Stakelbeck'schen Grenzkurvenzahlen hier oben viel zu tief, grob im Widerspruch zu Warburg und v. Babo und Phillips.

Die Symbole rechts von den Kurven bedeuten der Reihe nach die Isotherme

× nach Warburg und v. Babo (K. M.) desgl. A 305, B 308, C 313^0 K.

○ nach Phillips (K. M.) 1:293, 2:303, 3:305, 4:308, 5:313.

⊙ nach Schröer-Becker (F. K. M.). Viel tiefer und steiler; Flüssigkeitszweig auch anders als bei K. M. gelegen.

\+ nach Stakelbeck (langer Fallkörper, F. K. M.) Flüssigkeit befriedigend; Dampf doch auch mangelhaft, im Prinzip wie vorige abweichend.

Statt der Isothermen ist Übersichtlichkeit wegen nur die Grenzkurve eingezeichnet, deren Flüssigkeitsteil brauchbar ist, der Gasteil nicht brauchbar.

Die Rechtecke geben die Endpunkte der (bei 293 und 303 in beiden Zuständen, bei 298 nur für Flüssigkeit) beobachteten Isothermen, die für den Dampf durch Spiegelung des Flüssigkeitszweigs am Durchmesser für den Dampf berechnete sowie die bestimmt nicht brauchbare, von Stakelbeck für den Dampf gegebene Grenzkurve.

Die Isothermenschnitte, die nur noch oberhalb des K. P. vorkommen, fallen in die Fehler. Dies zu zeigen, ist an der oberen Biegung bei Kurve 5 ein zweiter möglicher Verlauf unterbrochen, bei Kurve 4 ein solcher strichpunktiert gezeichnet.

Die Vergrößerungsfig. 9 überzeugt vollends davon, daß die Isothermenschnitte im $\eta id/\eta$-Diagramm fehlen, was ja auch leicht zu verstehen ist. In dieser Figur sind zwei mögliche Extremlagen jeder Kurve gegeben, je einer durchgezogen, der andere unterbrochen.

Die Grenzkurve des Zweiphasengebiets von H_2O fußt auf dem übereinstimmend aus Speyerer ×, ausgeglichen ber. Sigwart ⊙. Hawkins-Solberg-Potter Y für den Flüssigkeitsast, obwohl letztere Zahlen bereits F. K. M.-Zahlen sind. Diese versagen denn auch ganz im Dampfteil, analog Schröer-Becker. Ins andere Extrem fallen die +-Zahlen von Sigwart und daher auch der Gasteil seiner Grenzkurve (ber. von ihm), während Speyerer's × im Dampfast brauchbar auf dem durch Spiegelung des Flüssigkeitsastes am Durchmesser erhaltenen Zug liegen. Auch Puluj's und Kundt-Warburg's Wert liegt gut. Dagegen die Düsenzahlen Schillers mit dem ⅄ liegen ganz analog Schröer-Becker quer nach unten steil fallend. Man erkennt, daß die F. K. M. für hinreichend dem Kr. P. ferne Temperaturen brauchbar auch im Gasast arbeitet.

Diese Bilder beschreiben folgende sehr vereinfachte Sachlage:

1. Die Isothermen schneiden sich untereinander nicht mehr. Ph. G.- und Ph.-Punkte stammen eben nur von den entgegengesetzten T-Koeffizienten (vgl. Phillips).

2. Die Isothermen durchstreichen unterhalb des Sättigungsdrucks nicht mehr das Innere der Grenzkurve, sondern stoßen in von v—p gewohnter Weise von außen an sie.

3a. Bei p als Abszisse strahlen alle Isothermen — nach einem sehr kurzen asymptotischen Stück — praktisch aus dem Punkt $p = 0{,}1/\eta_r = 1$ zuerst gradlinig aus, mit einem Fallwinkel gegen die Waagerechte, der mit sinkender Temperatur beschleunigt wächst.

3b. Bei $\log p_k$ als Abszisse, also eines zum Kr. P. symmetrischen Druckmaßstabs, sind die Isothermen zu der Mittelwaagerechten der Figur genähert symmetrische S-Kurven, leicht als solche berechenbar.

4. Die Grenzkurve ist zur Mittelwaagerechten symmetrisch, welche also der waagerechte und gerade Durchmesser ist. Ihre Form ist analog der bei den T-Diagrammen berechenbar.

Man kann danach den allgemeinen Verlauf und die Größenordnung des Druckeinflusses auf η bis gegen 100 Atm. für manche Fälle gut abschätzen. Von grundsätzlichem Interesse, aber experimentell wohl noch aussichtslos ist die Frage, ob sich in η_{id} bei H_2O jene Störung abbilde, die sich im Sinken der η bei Drucksteigerung im Tieftemperaturgebiet sicher hat nachweisen lassen (vgl. Bridgman 13); weiter die Untersuchung des steilen η-Wachstums bei sehr hohen Drucken.

Die Figuren haben gezeigt, wie man zweckmäßig die Flüssigkeit vom Gas scheidet, so daß das Gas als solches die bisherige theoretische Bearbeitung behalten, die Flüssigkeit aber, wenn ihre Figuren auch bei weiteren Messungen so einfach ausfallen, eine aussichtsreiche theoretische Behandlung erfahren kann.

T- und p-Diagramme haben also dieses begriffliche Trennungsverfahren für Flüssigkeit und Gas beleuchtet. Die folgenden Dichtediagramme dagegen erläutern z. T. noch mehr das Gemeinsame beider Zustände in einfachen Beziehungen:

c) Dichtediagramme.

Man hat sie bisher (vgl. 2 und 9) meist für η gegen d gezeichnet. Aber das beschleunigte Ansteigen der so erhaltenen Kurven läßt einen etwa linearen Verlauf für $1/\eta$ vermuten.

Wegen des T-Einflusses auf η_{id} ist eine noch bessere Streckung der Ungefährgeraden zu erwarten, wenn wir auch hier das „idealreduzierte" $1/\eta_r$ gegen d auftragen.

Das Ergebnis an CO_2 zeigt Fig. 11, worin die X die Phillips-Punkte sind, und zwar ohne Querstrich bei 313° K, mit Querstrich links oben bei 308° und dann, Querstrich in Uhrzeigerrichtung wandernd, bei 305, 303, 293° K. Die + sind die Warburg- und v. Babo-Punkte, Querstrich links bei 298, oben bei 305, rechts 308, unten 313° K. Die ausgezogene Kurve wurde gezogen, bevor die letzteren Punkte eingetragen wurden. Man sieht, daß sie, von den 298-Punkten abgesehen (hier gaben Warburg-v. Babo Dichtezahlen, die nicht zutreffen), vorzüglich bei den Phillips-Punkten liegen. Die untersten 6 Punkte sind rechnerisch extrapoliert (siehe weiter unten); graphisch hätte man auch gerade extrapolieren können. Von einer an den Kurvenenden eintretenden Divergenz der Isothermen ist nichts sicheres behauptbar.

Der Kurvenbeginn bei $d = 0$ müßte ein ganz kurzes, bei unserem Maßstab nicht mehr erkennbares Stück waagerecht asymptotisch sein und dann, wie unsere Kurve ausgezogen wurde, linear mit wachsendem d fallen. Daß die ersten Werte das nicht tun, sondern zu tief liegen, geht bestimmt auf die Diskrepanz der Eichwerte von η und T zurück, ist also belanglos.

Man sieht leicht, daß die Kurve der hyperbolischen Tangens entspricht, und der Ausdruck

$$(1-\eta_{id}/\eta) = 1{,}213 \cdot \operatorname{tg} hyp\,(d_{rad}) = \frac{\operatorname{tg} hyp\,(d_{rad})}{\operatorname{tg} hyp\,(1{,}17)}$$

welchen die Punkte ⊙ und die unterbrochene Kurve zukommen, die Beobachtungen und die vorurteilslos durch sie gelegte Kurve einwandfrei wiedergibt. Danach wäre 1,17 die aus unserer Kurve extrapolierte Grenzdichte der CO_2, bei welcher $\eta =$ „∞" würde (genügen würde dazu, η auf wenige Zehnerpotenzen kommen zu lassen).

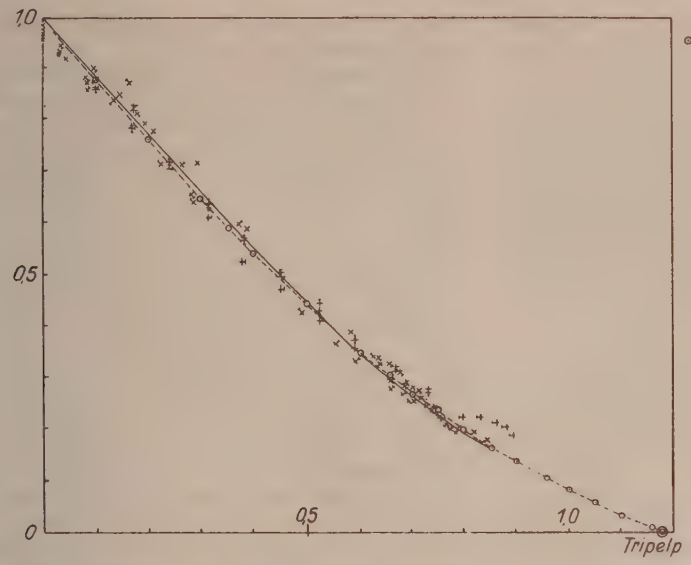


Fig. 11. CO_2. η_{id}/η gegen d.
⊙ ber. mit tgh
Zahlen von Phillips Für T =
× 313
× 308
× 305
× 303
× 293
Warburg und v. Babo
+ 298
+ 305
+ 308
+ 313

Die Grenzdichte ist ganz einleuchtend, fällt sehr genau auf die des flüssigen CO_2 beim Tripelpunkt.

Die Formel gibt bei Fig. 11 noch bessere Übereinstimmung mit den Meßzahlen als die vorher gezeichnete Hauptkurve.

Außerdem sieht man, daß bis zum Kr. P., der kritischen Dichte also, die bei CO_2 bei rund 0,45 liegt, schon eine Gerade weit innerhalb der Fehler den Sachverhalt darstellt. Wenn man will, kann man also roh sagen, daß bei CO_2 das Dampfgebiet in der η_{id}/η—d-Kurve durch Geradlinigkeit gekennzeichnet ist, das mittlere Flüssigkeitsgebiet durch gekrümmten Verlauf; das unterste kennt man nicht; es könnte auch gerade sein (siehe weiter unten).

Das $1/\eta_r$—d-Diagramm von H_2 zu entwerfen, stößt auf Schwierigkeiten, weil man da, wo η_d im Sättigungszustand gemessen worden ist, eine sichere Reduktion auf ein von Quanteneffekten befreites η_{id} noch nicht durchführen kann. Ohne die Quanteneffekt-Reduktion zielt die Kurve auf 0,95 statt auf etwa 1,00. Immerhin aber liegt sie etwa ebenso geneigt wie die von CO_2; was wichtiger ist, ihr Flüssigkeitsende (an dem die Reduktionsart wenig ausmacht) bei den hohen Dichten ist nach Lage, Gefälle und Krümmung dem von CO_2 sehr ähnlich (vgl. Fig. 12, auch für He und Hg).

Das η—T-Diagramm für Helium hat mit dem für H_2 manches gemein: erstens verliert die Beziehung $d\ln\eta/d\ln T = 1$ für T_k ihre Anwendbarkeit. Zweitens geschieht dies bei beiden Gasen dadurch, daß die durch $T = 0$, $\eta = 0$ gezogene

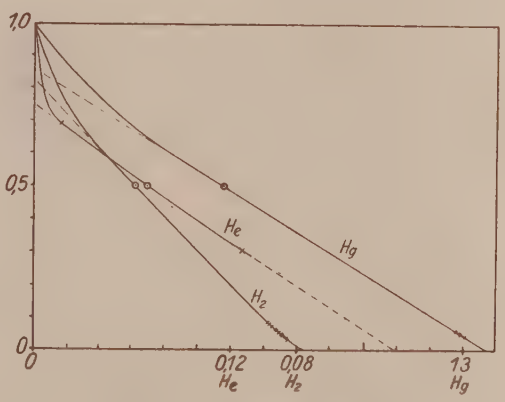


Fig. 12. $\eta_{id}/\eta_{gem.}$ gegen d.
Skalenteil ab Null für H_2 0,01; He 0,02; Hg 1,0.

Tangente an die η—T-Kurve diese schon bei tieferer Temperatur berührt. In beiden Fällen kann aber von einem Versagen streng genommen nicht gesprochen werden; denn die Beziehung ist nur für ideales Gas behauptet, aber nicht für ein unideales bei so tiefen, von Quanteneffekten begleiteten Temperaturen.

Wohl aber berührt die durch $T = 0$, $\eta = 0$ gezogene Tangente an η_d wie an η_{fII} innerhalb der Fehler jeweils im Lambda-Punkt (im ersten Fall bei $\eta = 73 \cdot 10^{-7}$, im zweiten bei $\eta = 190 \cdot 10^{-7}$). Das ist auffallend.

Desgleichen, daß unter dem Lambda-Punkt η_d größer ist als η_{fII}. Endlich, daß η_{fI} etwas weniger als proportional T ansteigt, um anschei-

nend nahe bei T_k mit wenig über $\eta = 300 \cdot 10^{-7}$ ein Maximum zu durchlaufen; stieße es dann mit kurzem Bogen an $T = T_k$, so erhielte man η_{kr} (wie wir die kritische Reibung im Gegensatz zu η_k, der idealen Reibung bei T_k nennen wollen) beim Kr. P. mit $297 \cdot 10^{-7}$, praktisch genau das Doppelte von $\eta_{kid} = 148{,}5 \cdot 10^{-7}$, was symmetrischer Lage von η_{id}/η im T-Diagramm entspräche. Man kann aber auch mit den Tatsachen eine Extrapolation auf viel tieferes η_{kr} vereinigen, wenn die symmetrische Lage des genannten Diagramms hier aufgegeben wird, oder die Annahme verlassen wird, $148{,}5 \cdot 10^{-7}$ sei das ideale η für T_k.

Es fällt auf, daß die η_r—d-Kurve für H_2, obwohl sie bei hohen Dichten ähnlich schwach wie bei CO_2 gekrümmt ist, bei kleinen Dichten recht steil aufsteigen und da stark gekrümmt sein muß. Zugleich liegen aber die Punkte für mittlere Dichten offenbar weitgehend auf einer Geraden, und zwar auf der, die als Fortsetzung des letzten Stückes der Kurve für hohe Dichte erhalten und durch die kritische Dichte des H_2 bei $\eta_{id}/\eta = 1/2$ gezogen wird.

Dieselbe starke Steigung bei kleinen Dichten erscheint bei Helium. Auch hier läuft der mittlere Kurventeil ganz gerade und geht beim Ordinatenwert 1/2 durch die kritische Dichte. Allerdings läßt sich mangels eines Tripelpunktes bei Helium nichts bei den großen Dichten der Flüssigkeit aussagen. Wird doch Helium eben über T_k fest, wenn man den Druck erhöht.

Man könnte diese Abweichungen gegen CO_2 in den Quanteneffekten suchen, die mindestens unter T_k jeweils die η sicher beeinflussen. Es mag aber vielleicht sein, daß die kritischen p, T, v selbst nicht wesentlich entstellt sind und deshalb die kritische Dichte auf 1/2 zu liegen scheint wie sonst.

Wenn man auch bei Quecksilber nur über das Stück bei den höchsten Dichten verfügt, also über ein nur sehr kurzes Stück der ganzen Kurve, so ist dieses doch so gut gerade und zielt auf den Schmelzpunkt, so daß man mit ihm ohne allzu viele Bedenken extrapolieren kann nach den kleineren Dichten hin, wo die kritische Dichte etwa bei 5 und bei der Ordinate 1/2 liegen sollte. Man findet sie zu 5,8 an dieser Stelle und darf dies wohl vorläufig als wahrscheinlich richtig ansehen. Trifft es zu, dann muß auch bei Hg für kleine Dichten die Kurve sich steiler nach oben krümmen, so wie bei H_2 und Helium. Man hat bei H_2, He und Hg zu wenig Unterlagen, um über die Funktion, welche die ganze Kurve allgemein darstellt, etwas gewisses aussagen zu können.

Bisher besteht mindestens experimentell kein hinreichender Hinweis, ja überhaupt keine Andeutung eines Wendepunktes. Das tritt nahe dem Zweiphasengebiet nur dort ein, wo man mit der F. K. M. mißt. Hierzu gehen wir jetzt über, indem wir die Kurve für Wasserdampf ansehen: Fig. 13.

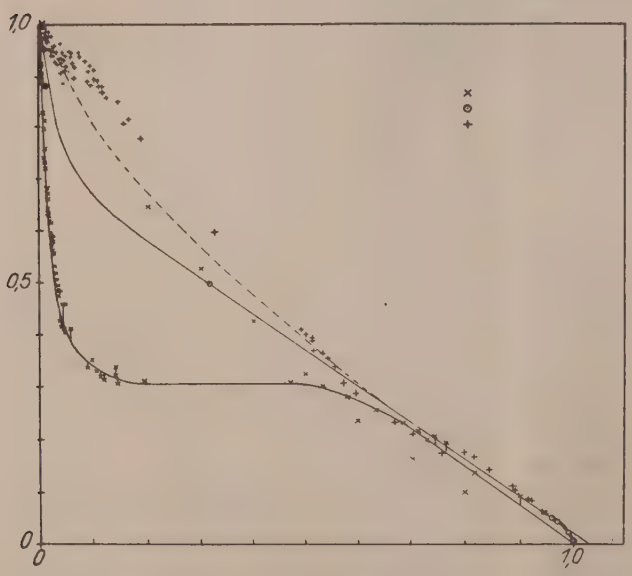


Fig. 13. H_2O. η_{id}/η gegen d.
× Hawkins, Solberg, Potter.
⊙ Speyerer.
+ Sigwart.

Besonders bemerkenswert ist dies Diagramm, wo man doch der Assoziation wegen Abnormitäten zu erwarten geneigt wäre. Aber der Kurventeil bei den höheren Dichten zeigt mindestens deutlich wenig derart. Er zielt aber auf Null für eine Dichte von 1,02, höher als die Wasserdichte beim Eispunkt, die Kurve muß sich grundsätzlich in dieser Gegend aufspalten lassen in mehrere getrennte Kurvenzüge, da die η-Abnormität des Druckkoeffizienten dies fordert. Jedoch über dem Eispunkt bleibt die Kurve in den Fehlern einheitlich dann, wenn man sich auf die Umgebung des Sättigungsdrucks beschränkt, und verläuft da etwa in gleicher Richtung und Steigung wie bei CO_2, aber praktisch gerade. Und zwar gilt das für Zahlen der verschiedenen Methoden. Erst nahe dem kritischen Gebiet weichen die Fallkör-

perpunkte ab (Hawkins-Solberg-Potter, 8). Sie streichen als einheitliche Kurve fast waagerecht bis in die Nähe der Ordinatenachse, dort ganz steil aufsteigend auf 1. Anders die Sigwart'schen Kapillarenpunkte, die stark gestreut jene Lage des oberen Kurventeils umgeben, wo analog CO_2 die Kurve zu erwarten wäre. Die bei sehr kleinen Dichten belegenen Speyerer-Punkte fallen zwischen beide. Alles in allem also ist auch die H_2O-Kurve noch weitgehend normal und schließt in ihrer allgemeinen Form, wenn man sie durch die kritische Dichte bei der Ordinate 1/2 zieht — das geht bei glatt linearer Extrapolation der Zahlen für große und fast mittlere Dichten ohne weiteres — nicht an die von CO_2, sondern an H_2, He und Hg an. Sie krümmt sich dementsprechend bei niederen Dichten steil nach oben. Sie läuft näher an den Speyerer-Punkten als an denen von Sigwart. Ihre einzige sichere Abnormität liegt dort, wo sie zu erwarten war, bei den höchsten Dichten, tiefsten Temperaturen. Bevor sie zu diesen kommt, hat sie irgendwo zwischen d_k und dem Gebiet abnormer Dichten einen wirklichen und sicheren Wendepunkt. Von da ab dürften dann auch die Verzweigungen beginnen, die wegen der Druckabnormität gewiß sind. Anders liegt es mit dem aus den F. K. M.-Punkten ersichtlichen Wendepunktsgebiet in der kritischen Umgebung. Es sieht so aus, als ob man eine Grenzkurve ziehen könnte, deren Scheitel in der kritischen Dichte bei der Kurve der K. M.-Werte läge und deren beide ziemlich symmetrische Seitenbogen sich von da abwärts zögen durch die Endpunkte des waagerechten Teils der F. K. M.-Kurve. Das läßt Schlüsse zu auf das, was bei dieser Fallkörpermethode vor und hinter dem Fallkörper wirklich physikalisch geschah, und enthält ein Stück Theorie der Störung der η-Definiertheit bei dieser Methode.

Die übrigen Dämpfe, wofür die nötigen η-Messungen zwar für Sättigung, nicht aber für Idealität bei den Sättigungstemperaturen vorliegen, also NH_3 (analog H_2O), SO_2 (analog CO_2, CH_3Cl und $(C_2H_5)_2O$) werden demnach kaum wesentlich anderes ergeben, als bisher am CO_2, H_2 und H_2O herauskam. Man wird also auch hier von dem kurzen Messungsstück am Kondensat aus im η_{id}/η—d-Diagramm den weiteren Verlauf der Kurve nicht schlecht voraussagen können, vor allem auch, weil die Siedepunkte nicht allzu weit auseinanderliegen, die Stoffe also korrespondenzmäßig einander ähnlich genug sind.

Die Verschiedenheit im Verhalten des CO_2 gegenüber den anderen Stoffen kann an sich nicht sehr wunder nehmen. Denn auch die Dampfdruckkurve des CO_2 ist bekanntlich abnorm.

Die anderen $1/\eta_r$—d-Kurven lassen sich auch nicht durch die tg$h$ darstellen; wenn man auch durch Reihenentwicklung aus ihr und kleinen Abänderungen dafür brauchbare Funktionen gewinnen kann.

Einfacher faßt man diese anderen Kurven als verallgemeinerte Hyperbeln auf:

$$\eta_{id}/\eta = \left[(\eta_{id}/\eta)_k \cdot \frac{d_{lim}-d}{d_{lim}-d_k}\right] \cdot \frac{1}{1-(d_{lim}-d)^n \cdot \left(\frac{1}{d_{lim}} - \left(\frac{\eta_{id}/\eta)_k}{d_{lim}-d_k}\right)\right)}.$$

Dabei stellt die eckige Klammer den vom oberen Grenzwert der Dichte bis unter die kritische Dichte d_k (nahe) geraden Verlauf der Kurve dar. Der Faktor dahinter weicht erst unter der kritischen Dichte merklich von 1 ab, wenn man die Potenz an $(d_{lim}-d)$ hinreichend hoch wählt oder statt dieser Funktion eine sich ähnlich verhaltende benutzt. Bei Wasser kommt man mit $n = 16$ mit dem in Einklang, was man heute über das Kurvenstück weiß.

Man kann einen Vorteil der gewählten Diagrammdarstellung darin erkennen, daß sie für den Kondensatteil die Proportionalgerade liefert, also für den im allgemeinen gut oder wenigstens besser gemessenen Teil. Während der schlecht bekannte Teil zwischen diesen sicheren Verlauf und den Endpunkt bei $d = 0$ und $1/\eta_r = 1$ eingespannt ist.

Ein Mangel der Darstellung liegt darin, daß d_{lim} für Gerade im abnormen Fall des Wassers bei 1,02 etwa zu wählen ist, aber auch bei Hg auf eine größere als die Tripelpunktsdichte fällt (13,8 statt 13,7). Die funktionale Darstellung der danach wahrscheinlichen beiden Wendepunkte — einer dicht bei $d = 0$ und einer dicht bei d_{maxim} gelegen —, ersterer notwendig allgemein, letzterer vielleicht (?) nicht allgemein vorhanden, bietet übrigens heute schon Aussichten: Der untere Wendepunkt, durch die Nähe des kristallisierten Zustands bedingt, wäre im Anschluß an die verwackelte Gitterstruktur der Flüssigkeit zu behandeln. Für den oberen Wendepunkt enthält Enskog's Theorie der Reibung mäßig verdünnter Gase bereits Grundlagen.

In diesem Zusammenhang sind die sehr schönen Messungen von Michels und Gibson (14) von Interesse und Nutzen. Hier ist die Reibung von N_2 bei Drucken bis 1000 Atm. mit der K. M. für weit überkritische Temperaturen (25, 50, 75° C) gemessen worden.

Die Verfasser haben ihre Zahlen bereits mit der Enskog'schen Theorie verglichen mit sehr befriedigendem Ergebnis und gaben auch Kurven: η—p bei tieferen Drucken beschleunigt anstei-

gend, bei höheren linear; beim Beginn des letzteren sich einheitlich bei etwa 280 Atm. schneidend, womit das „Flüssigkeitsverhalten" bei hohen Drucken, negativer T-Koeffizient, hervortritt. Sie geben auch die stark beschleunigt aufsteigenden, einander sich nähernden, schnittfreien η—d-Kurven mit positivem T-Koeffizienten; ebenso die der in Enskog's Theorie explizit benützten kinematischen Reibung gegen d, mit normalem T-Koeffizienten, steil durch das theoretisch vorhergesagte Minimum (zwischen 0,4 und 0,45 = d) laufend, der Theorie schön gehorchend.

Verbindet man die Zahlen mit den Messungen an hinreichend idealem N_2, so gibt das $1/\eta_r$—p-Diagramm die schnittpunktfreie Isothermen Fig. 14 mit den bis fast 300 Atm. geraden An-

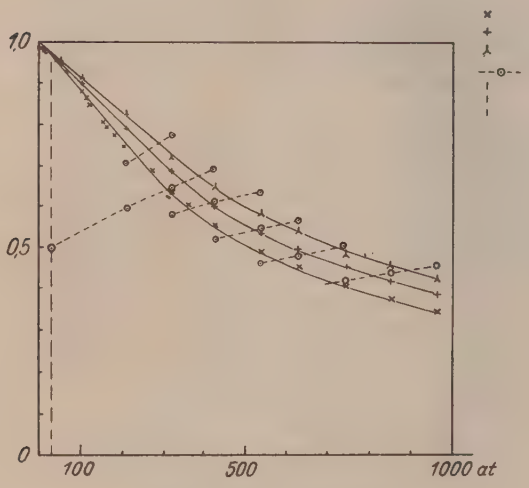


Fig. 14. N_2. $\eta id/\eta$ gegen p_{at}.
(Michels und Gibson):
× 25° C, + 50° C, ⅄ 75° C } Isothermen
—⊙— Isopykne
kritische Isobare

fangsstücken und natürlich normalen Flüssigkeits-T-Koeffizienten, also Fluidität größer bei höherem T. Im Diagramm ist auch die kritische Isobare durchgezogen, um zu zeigen, daß nur eine Punktgruppe bei 25° C wenigstens auf unterkritischen Druck fällt.

Bis zu ihm ist die kritische Isopykne durchgezogen, wie alle Isopyknen in der Figur in unterbrochenem Linienzug. Für Einzeichnung der Isopyknen für tiefere Dichten wäre zu starke Extrapolation nötig. Bei hinreichend genauer Kenntnis der Grenzkurve wäre Fortsetzung der Isopyknen bis zu ihr mit geringer Unsicherheit möglich.

In Fig. 15 sind dieselben Messungen zu Isobaren zusammengefaßt, und die Isothermengeraden über dem Tripelpunkt —210,07° C, über dem Temperaturpunkt 110,0° K, der dem Meßdruck 15,36 Atm. als Sättigungstemperatur entspräche, und über dem Kr. P. 125,96° K errichtet. Die oberste Isobare zielt auf die 110,0°-Isotherme, während die weiteren Isobaren (57,6, 104,5, 212,4, 320,4, 430,2, 541,7, 630,4, 742,1, 854,1, 965,8) mit S-Krümmung nach links unten unter die genähert ergänzte Grenzkurve streichen müssen.

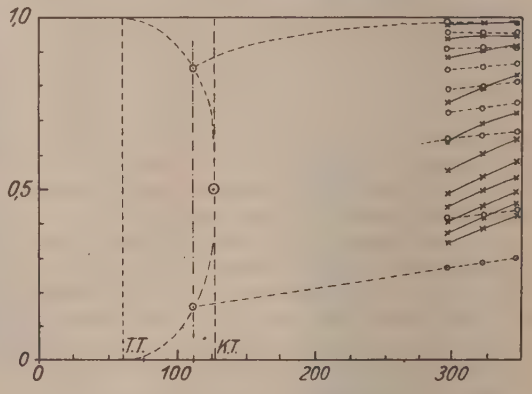


Fig. 15. N_2. $\eta id/\eta$ gegen T.
(Michels und Gibson):
Isobare — und Isopykne — — —
T.T. = Tripelpunkt.
K.T. = Kritischer Punkt.

Auch in diesem Bild sind gestrichelt die Isopyknen aufgenommen, deren oberste, mit der betreffenden Isobare fast zusammenfallend, bis zur Grenzkurve fortgesetzt, die sie dort trifft, wo die betreffende Gasdichte beim Gleichgewichtsdruck herrscht. Die senkrechte Isotherme von hier trifft unten die Grenzkurve da, wo die zugehörige Flüssigkeitsisopykne herübergezogen ist. Über dieser sieht man die Isopykne zur Dichte 0,5, dann die etwas nach links verlängerte kritische Isopykne, darüber die Isopyknen zu den Dichten 0,25, 0,20, 0,10, 0,05. Alle fast geradlinig und nach unten nur langsam an Gefälle zu kleineren Temperaturen zunehmend.

Besonders lehrreich ist die Eintragung derselben Messungen in das (Fig. 16) $1/\eta_r$—d-Diagramm. Ausgezogen sind zunächst die Isothermen. Sie liegen übereinander wie im p-Diagramm, aber dicht beisammen, so daß sie sich nur dank der großen Meßgenauigkeit klar scheiden. Von

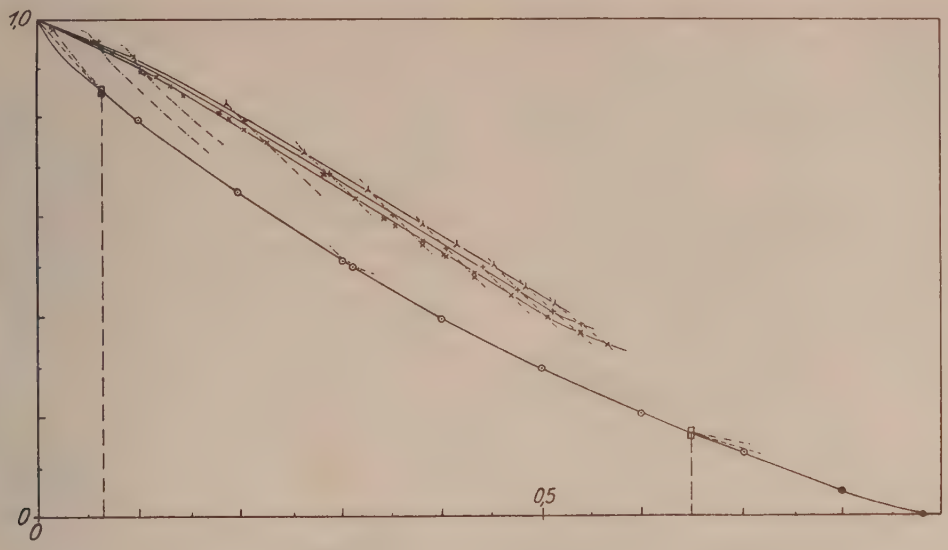


Fig. 16. N_2. (Zahlen von Michels und Gibson.) η_{id}/η gegen d.
Isotherme — und Isobare —·—·— —o—o— Grenzkurve × 25° C + 50° C ⅄ 75° C

kleinen Dichten an zuerst etwas beschleunigt fallend, ungefähr bei d_k durch einen Wendepunkt gehend und von da verlangsamt fallend, beinahe gerade.

Dann sind auf diesen Kurven die Punkte gleichen Drucks zu Isobaren zusammengefaßt, die steiler, aber verlangsamt fallend die Isothermen überschneiden und bei niederen Dichten nach oben hin einen Wendepunkt vermuten lassen und da auch aus theoretischen Gründen haben müssen.

Weiter ist auf $1/\eta_r = 1/2$ in der Annahme des symmetrischen Diagramms die kritische Dichte eingetragen und durch sie unter Annahme der Analogie zu CO_2 mit dem $tg\,h$ der Verlauf der Grenzkurve eingezeichnet. Das geschah um der folgenden Überlegungen willen, die keine wesentliche Änderung erfahren, wenn man statt dessen einen Verlauf hyperbolischer Art wie bei Hg oder H_2O oder H_2 annimmt.

Mit Sicherheit kann man die Isopykne ziehen, die zu dem einzigen unterkritischen Meßdruck 15,36 Atm. gehört, und zwar zum Dampf; sowie ganz weit rechts in der Figur die zur koexistenten Flüssigkeit bei 110,9° K gehörige.

Jetzt läßt sich von alle den Meßkurven für η eine bis zur Grenzkurve fortsetzen (strichpunktiert), nämlich die Isobare 15,37 Atm. Einerlei, ob die Grenzkurve leidlich richtig gezogen ist oder nicht, in jedem Fall wird die Isobare sie unter nicht erheblichem Winkel schneiden und ebenfalls unter kleinem Winkel bei der Dichte 0,65 wieder an ihr beginnen. Die anderen Isobaren, die überkritischen Drucken zugehören, müssen seicht über die Grenzkurve streichen. Die kritische Isobare aber muß die Grenzkurve bei d_k berühren, wie das, Deutlichkeit halber mit übertriebener Krümmung, eingezeichnet ist.

Zu der 15,37-Atm.-Isobare, die bis zur Grenzkurve läuft, ist auch die am selben Punkt der Grenzkurve einstechende Isotherme (gestricht) vom Ursprung bei 1. links oben eingetragen, weniger geneigt als die Isobare.

Aus den bisher besprochenen Daten lassen sich jetzt auch die Raumfiguren für $1/\eta_r$ gegen T und p, gegen T und d und gegen d und p konstruieren. Dazu bedarf man der Isothermen, Isobaren und Isopyknen sowie der Kurven, die gleiche $1/\eta_r$ verbinden.

Für letztere ist noch kein mir bekannter Name gebildet[6]) worden, ebenso auch nicht für die Kurven gleicher η. Nach den üblichen Prinzipien gebildete Namen aus dem Griechischen (Iso-Ixoden und Iso-Rhooden) wären Worte, die uns sprachlich nicht günstig klängen; aus dem Lateinischen aber könnte man (jeweils Kurve der ...) Äquiviskosen und Äquifluiden bilden, was ganz an den schon herrschenden Sprachgebrauch anschlösse, und hiermit vorgeschlagen sei[7]).

[6]) Für Beratung dabei danke ich meinem verehrten Kollegen, Herrn Prof. Goeters.

[7]) Herr Wo. Ostwald hat in einer mir s. Z. bekannt gewordenen Jugend-Arbeit über das Verhalten des Planktons den Ausdruck „Isotriben" für Linien gleicher η verwendet; erst nach Abfassung vorliegender Arbeit wurde mir dies dankenswerterweise von befreundeter Seite in Erinnerung gebracht.

Die id. red. Äquifluiden wären dann also unsere Linien von gleichem $1/\eta_r$. Man hätte sie im p, T, im P, d und d, T-Diagramm darzustellen, wenn man die Raumfiguren entwickeln will; und man kann dazu aus dem Mitgeteilten entnehmen, was dafür bisher an Material gemessen bzw. wahrscheinlich ist.

An Äquifluidendiagrammen, die auf das Zweiphasengebiet Licht werfen, haben wir vor allem das von CO_2 und von N_2, beide nur mit Einschränkung. Denn die N_2-Meßzahlen liegen alle weit über dem Kr. P., die CO_2-Zahlen aber sind nahe dem Kr. Gebiet nicht genau genug, um mehr als das Diagramm p gegen T danach zeichnen zu lassen:

Fig. 17a. Die gekrümmten Kurven mit senkrechter Beschriftung der Achsen sind die Äquifluiden p_{ae} gegen T für $\eta_{id}/\eta = .975, .950, .925, .900$; die weiteren, bis .2 herab, würden das Bild nicht ändern, sind daher weggelassen. b) Mit waagerechter Beschriftung versehen ist die Darstellung log p_{at} gegen $-1/T$. Die Äquifluiden von der obersten her beziehen sich auf $\eta_{id}/\eta = .2$, gestuft je um .05 bis zur tiefst laufenden .95. Die Sättigungslinie ist auch eingetragen bis T_k, p_k nach Kuprianoff's Dampfdruckdaten, die hier hinreichen. c) Vergrößerung von b).

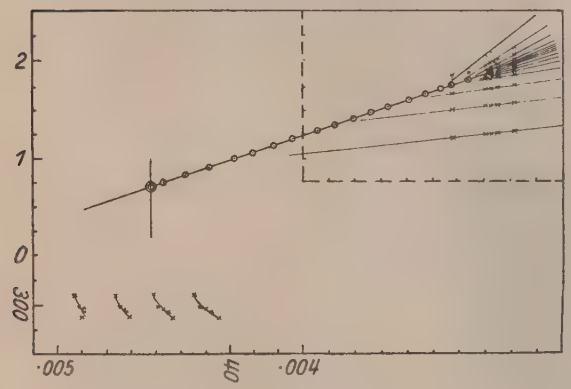


Fig. 17a und b. CO_2.
p gegen T (liegende Zahlen).
log p gegen $-\frac{1}{T}$ (stehende Zahlen).
id. red. Äquifluiden (Warburg und v. Babo, Phillips) (rechter oberer Ausschnitt vergleiche Fig. 17c).

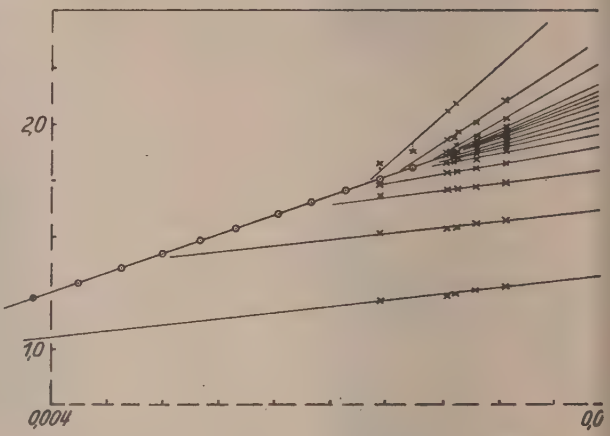


Fig. 17c. CO_2 (Zahlen von Warburg und v. Babo, Phillips), log p gegen $-\frac{1}{T}$; id. red. Äquifluiden.

Fig. 17a) zeigt, daß die p, T-Äquifluiden verlaufen wie Dampfdruckkurven, Exponentialfunktionen von $1/T$. Fig. 17b) bestätigt dies durch hinreichende Geradlinigkeit der Kurven. Die log p, $-1/T$-Äquifluide für .5 setzt sich knickfrei in die Dampfdruckgerade fort. Die Geraden häufen sich — trotz gleichen η_{id}/η-Abstands nahe der „Dampfdruckäquifluide", wie wir die .5 Gerade nennen wollen. Sie stehen für kleinere η_{id}/η als .5 steiler und divergenter, zuletzt vielleicht gekrümmt; für größere η_{id}/η als .5 liegen sie waagerechter und mehr und mehr parallel. Man kann zur Darstellung dieser Linien formal den Ausdruck $d \log p/d \log T = L/RT$ benützen. Dann fällt die Energiegröße L/R in die Größenordnung der Verdampfungswärme. Nach dem Bild versteht sich das. Oberhalb η_{Kr}, von .5 bis .2, wächst es aber bedeutend. Das Mittel der sicheren Zahlen unter .5 ist $L/R = 1369$, das der Zahlen über .5 ist fast genau das Doppelte, 2782; daß dies nur von Meßfehlern herrührt, bleibt möglich, ist aber nicht wahrscheinlich.

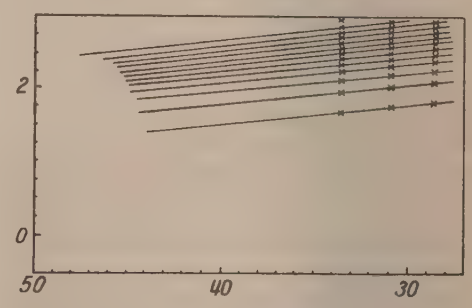


Fig. 18. N_2 (Zahlen von Michels und Gibson). log p gegen $-\frac{1}{T}$; id. re. Äquifluiden. Die Kurven müssen weiter links sich nach unten krümmen. T_k-Lage bei 0,007939.

Fig. 18 zeigt die Michels-Gibson-Zahlen im log p, $-1/T$-Äquifluidendiagramm.

Der $1/T$-Maßstab ist mit 10^{-4} zu multiplizieren. Die oberste Äquifluide ist .35, die Stufung geht je um .05 weiter bis zu .95, der tiefsten Linie.

Die Linien sind als Gerade gezogen, werden aber schwach gekrümmt sein. Diese Figur müßte sich bis zur über 2fachen Länge nach links erstrecken, um das kritische Gebiet zu umfassen.

Versucht man d—T- oder d—p-Äquifluidendiagramme für CO_2 aus den Warburg-v. Babo- oder Phillips-Zahlen zu gewinnen, so gelingt das nicht. Denn die p- und T-Abhängigkeit der η bei gleichem d ist offenbar nahe der Grenzkurve nicht groß genug. Das zeigten bereits die η_{id}/η—d-Diagramme und die dichtere Scharung der log p, $-1/T$-Äquifluiden in Fig. 17b.

Dagegen liefern die vortrefflichen Messungen von Michels und Gibson doch trotz großer Entfernung vom Kr. Gebiet eine Vorstellung vom Ungefährverlauf und der Lage der d—T- und d—p-Äquifluiden. Fig. 19 gibt für N_2 die

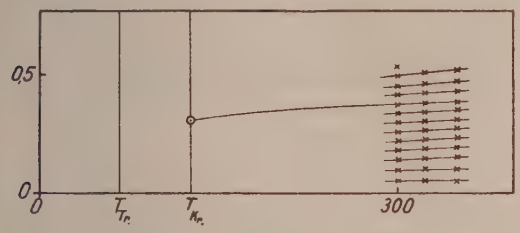


Fig. 19. N_2. Id. red. Äquifluiden. d gegen T. (Zahlen von Michels und Gibson).

d—T-Äquifluiden, d in g/cm³. Es enthält die beiden Senkrechten $T = 62{,}66°$ K (Tripelpunkt) und 125,96 (Kr. P.). Man könnte zwischen beide die hier unsymmetrisch liegende Grenzkurve einzeichnen. Die Äquifluide .5 ist mit $d_K = .311$ verbunden. Man sieht, daß die als Gerade gezogenen Äquifluiden (bei .35 mit 1 Punkt, mit Stufen um .05 bis herab zu .95) sich nach links schwach gekrümmt fortsetzen werden (soweit $d_K = .311$ und die Annahme $\eta_{id}/\eta_K = .5$ streng richtig ist).

Man könnte die Äquifluiden nach links auch quer durchs Innengebiet der Grenzkurve fortsetzen für den Fall der Unterkühlung. Fig. 20 gibt die d—p-Äquifluiden mit der Senkrechten bei $p_K = 33{,}49$ at, auf welche für $d_K = .311$ wieder die Äquifluide durchgezogen ist; auch hier ließe sich die unsymmetrische Grenzkurve einzeichnen. Die Äquifluiden stufen sich auch hier von oben von .35 bis .95 herab.

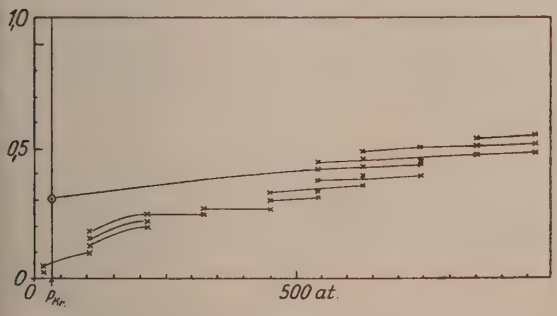


Fig. 20. N_2. Id. red. Äquifluiden. d gegen p. (Zahlen von Michels und Gibson).

Damit ist wohl in der Hauptsache dasjenige veranschaulicht, was man bisher, auch um Raumfiguren zu gewinnen, aus den wenigen veröffentlichten Messungen von η nahe oder in dem Zweiphasengebiet ableiten kann.

Ich glaube, es war der Mühe wert, das Material einmal so durchzuarbeiten und durch die gewählte η_{id}-Reduktion einfacher zu gestalten.

Zusammenfassung.

1. Die bisherigen Messungen im Dampfsättigungsgebiet, der inneren Reibung beider Phasen, werden einheitlich berechnet zusammengestellt und in Diagramme gefaßt, die Methoden verglichen, in solche verteilten und solche konzentrierten Impulsgefälles geschieden und nur die ersteren, die Kapillarmethode und die der schwingenden Scheiben (auch rotierende Zylinder usw.) für das Gebiet auch des nahe kritischen Dampfes brauchbar gefunden; nicht aber die letzteren, die Fallkugelmethode und andere Fallkörpermethoden, soweit sie nicht das Gefälle je hinreichend verteilen. Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen dieser Methoden wird einheitlich an Messungen der verschiedenen Forscher aufgewiesen. Für η-Messungen an fast idealem Dampf und nahe kritischer Flüssigkeit sind die Methoden konzentrierten Gefälles noch mangelhaft, für Flüssigkeit nicht zu nahe am Kr. P. schon gut brauchbar.

2. Die bisherigen Diagramme werden kritisiert, verbessert, ergänzt. Kritisiert bezüglich der Ziehung der Grenzkurve (außer dicht beim Kr. P.) oder der darin laufenden Unstabilitätskurve und darin berichtigt. Ergänzt durch Hinzunahme der längst bekannten Gasreibungspunkte einerseits, der Dampfdruckdaten andererseits, wobei die Diagramme dem bekannten v—p-Isothermendiagramm sehr viel ähnlicher werden.

3. Symmetrisierung der nach T, p oder d aufgetragenen η gelingt recht vollkommen, indem $1/\eta$ statt η benützt und durch Multiplikation mit η_{gas}, was hinreichend gleich η_{id} ist, der reine, ideale Gasanteil der Erscheinung multiplikativ (nicht subtraktiv) ausgeschieden wird, auf η_{id}

reduziert wird. Es wird η_{id}/η als $fr = 1/\eta_r$, als (ideal-)reduzierte Fluidität bezeichnet.

4. Die Einführung der $1/\eta_r$ macht in den T- und p-Diagrammen die Grenzkurve symmetrisch zur Mittelwaagerechten des Diagramms, die gerader Durchmesser wird,

5. gibt im $\log \frac{T}{T_k}$-Diagramm zum Durchmesser etwa drehspiegelsymmetrische S-förmige Isobare ohne gegenseitige oder Innenschnittpunkte bei CO_2,

6. gibt im $\log p/p_k$-Diagramm ganz dem 5. entsprechendes für die Isothermen,

7. läßt im p-Diagramm die Isothermen geradlinig in die Ecke $1/\eta_r = 1$, $p = 0$ laufen.

8. Die Grenzkurven in den genannten Diagrammen lassen sich, symmetrisch wie sie sind, durch $\sin z = u + iv$; $v =$ konst. in der z-Ebene darstellen, die S-Kurven durch die aus der chemischen Dynamik dafür bekannten Ausdrücke.

9. Eine ganz anders gelegene Grenzkurve entsteht in den η_{id}/η—d-Diagrammen. Hier zieht sie als eine Art Kettenlinie vom Eck-$d = 0$; $1/\eta_r = 1$ zum Eck $d = d_{Tripelpunkt}$, wo im allgemeinen $1/\eta_r$ praktisch Null wird. Diese Linie steigt zu geringeren Dichten steiler auf, ist als verallgemeinerte Hyperbel darstellbar, bei CO_2 durch die $\mathrm{tg}\, h$. Zweckmäßig reduziert man d durch Division mit $d_{Tripelpunkt}$.

10. In diesen d-Diagrammen ist die Koinzidenz der schon ohne Reduktion auf η_{id} nahe zusammenfallenden Werte so verbessert, daß man z. B. bei CO_2 eine praktisch einheitliche Kurve für alle Meßwerte bekommt, bei allen T und p. Das bedeutet, daß in dieser Diagrammdarstellung, sofern man nur Messungen nicht allzu fern dem jeweiligen Sättigungsbereich einträgt, nur eine einheitliche Kurve das gesamte Verhalten beschreibt, eben die Grenzkurve.

11. Sie muß für sehr kleine Dichten asymptotisch den Wert 1 anstreben, also nahe dort einen Wendepunkt haben (oberer Wendepunkt). Erfahrungsgemäß scheint sie aber auch nahe dem Tripelpunkt einen Wendepunkt aufzuweisen, indem sich da die Kurve zuletzt — besonders deutlich bei H_2O, offenbar aber auch bei Hg, — beschleunigt nach unten krümmt.

12. Ein Wendepunkt unfern der kritischen Dichte ist mit der F. K. M. und nur mit dieser an Wasserdampf beobachtet, indem auch hier alle Meßpunkte auf einer einheitlichen Kurve liegen, diese aber, außer für das Gebiet der eigentlichen Flüssigkeit, von den anderen (mit K. M. angestellten) Messungen völlig abweicht. Daher sagt diese F. K. M. offenbar über η selbst in diesem Störungsgebiet einstweilen nichts deutlich Erkennbares aus.

13. Die kritische Dichte liegt, soweit bis heute zu sehen, allgemein innerhalb der (meist noch sehr bedeutenden) Ungenauigkeit der Messungen bei dem Wert $\eta_{id}/\eta = 1/2$, also symmetrisch.

14. Auch bei Drucken und Temperaturen, die weit über den kritischen liegen, fallen in diesem Diagramm die Isothermen und Isobaren nicht fern der Grenzkurve, erstere seichter, letztere steiler geneigt, beide roh parallel der Grenzkurve, an der sie unter dem Kr. P. oben ansetzen, die sie beim Kr. P. oben berühren, an der sie oberhalb des Kr. P. vorbeistreichen.

15. In d—T- und d—p-Diagrammen werden erstmals Äquifluiden (Linien gleicher η_{id}/η-Werte) dargestellt mit dem Ergebnis, daß sie weit oberhalb des Kr. P. parallele Gerade, ihm näher schwach gekrümmte Kurven sind, wobei d fällt, wenn η_{id}/η wächst, und zwar etwas beschleunigt.

16. Im p—T-Diagramm laufen die Äquifluiden analog Dampfdruckkurven, also im $\log p$, $-1/T$-Diagramm als nach rechts oben divergente Gerade, woraus sich formal nach $\frac{d \log p}{d \log T} = \frac{L}{RT}$ eine Energiegröße L von der Größenordnung der Verd. W. berechnen läßt, die unter .5 steigt. Und die $\log p$—$1/T$-Äquifluide für .5 setzt die $\log p_1$—$1/T$-Dampfdruckgerade (bei CO_2) einfach fort.

17. Damit ist erstmals aus dem Messungsmaterial das zusammengestellt, was man für die Raumdiagramme η_{id}/η gegen $(p, T)_d$ oder $(p, d)_T$ oder $(T, d)_p$ und für die Diagramme p gegen (T, d) nötig hätte.

Alle diese Schlüsse aber sind mit der Unsicherheit belastet, die von der geringen Zahl der Messungen und untersuchten Stoffe herrührt.

Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Über das Schlichten von Azetatseide mit Leinölemulsionen.

Von E. Sauer und G. Geldmacher.[1]) (Eingegangen am 10. Juli 1942)

1. Einleitung, Zweck der Arbeit.

Bei der Verarbeitung von Textilfäden zu Geweben wird der einzelne Faden im Webstuhl stark auf Reibung beansprucht. Zur Vermeidung einer mechanischen Schädigung wird der Faden mit einer geeigneten Flüssigkeit getränkt, die ihn nach dem Trocknen mit einer dünnen Hülle umkleidet, ein Vorgang, der in der Textilveredlung allgemein als „Schlichten" bezeichnet wird. Dabei muß der Faden glatt und geschmeidig bleiben und soll nach Möglichkeit an Festigkeit gewinnen. Das Schlichtemittel soll sich später aus dem Gewebe leicht entfernen lassen.

Neben pflanzlichen und tierischen, auch synthetischen Kolloiden, wie Stärke, Leim, Tylose u. a., werden wegen ihrer besonderen Vorzüge in großem Umfang Leinölschlichten angewandt.

Leinöl bildet auf der Faser einen Film, der sich besonders nach längeren Lagerzeiten nicht ohne weiteres restlos entfernen läßt. Das Studium der Entstehung und der Eigenschaften des Leinölfilms führte zur Behebung der mit der Entschlichtung verbundenen Schwierigkeiten. Sie gelingt durch die Verwendung von Fettlösern. Die Wirkung wird verstärkt durch den Gebrauch oxydativ wirkender Stoffe, wie Perborate, Persulfate, Superoxyde u. a. Da diese im alkalischen Zustand angewendet werden, bedeuten sie aber für die zu entschlichtende Faser eine nicht zu übersehende Gefahr.

Als Nachteil der Leinölschlichte wird die Möglichkeit der Faserschädigung geltend gemacht. Es ist naheliegend, diese auf die mit dem Trocknen verbundene Oxydation zurückzuführen. Die Faserschädigung besteht in einer Veränderung der Zellulose infolge oxydativer Einflüsse. Der Grad der Schädigung ist durch Metalle, die teils auf dem Produktionsweg der Kunstseiden, teils als Sikkative in die Schlichte gelangen, sehr stark beeinflußbar[2]). Eine Faserschädigung durch die niedermolekularen Verbindungen, die beim Abbau der instabilen Peroxydkörper entstehen, wird im allgemeinen nicht festgestellt[3]). Dagegen können nach Goetze[4]) Säuren, die bereits in der Schlichteflotte enthalten sind, schädigend wirken. Tatu[5]) stellt eine Faserschädigung stets dann fest, wenn die Schlichteflotte freie Fettsäure enthält. Nach Coordt ist der p_H-Wert nicht allein entscheidend. Ein niedriger p_H-Wert weist lediglich darauf hin, daß eine Schädigung im Bereich des Möglichen liegt.

In der Praxis wird versucht, die Faserschädigung auf Grund der Erkenntnis, daß sie

1. durch saure Schlichten,
2. durch Oxydationsvorgänge

hervorgerufen wird, weitgehend zu vermeiden.

Die Faserschädigung, die auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen ist, soll durch Beeinflussung der Filmbildung verhindert werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es günstig ist, wenn die erste Phase der Filmbildung, die Oxydation, möglichst schnell durchlaufen wird. Dadurch werden Kondensation und Polymerisation zurückgedrängt, und es entstehen Produkte, denen man neben besseren Quell- und Auswascheigenschaften auch geringere oxydative Wirkungen auf die Faser zuschreibt.

In der Praxis wird seit dem Erlöschen des Patentes von Boyeux[6]) das Leinöl wegen seiner leichten Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten meist in Benzin gelöst verwendet. Damit sind aber eine Reihe von Nachteilen verbunden. Es sei hier nur auf die Feuers- und Explosionsgefahr und auf die Geruchsbelästigungen durch das verdampfende Lösungsmittel hingewiesen. Außerdem ist aus wirtschaftlichen Gründen eine Beschränkung des Benzinverbrauchs anzustreben. Dies wird erreicht durch Verwendung des Leinöls in Form von wässerigen Emulsionen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung von Leinölemulsionen auf ihre Eignung als Schlichten für Kunstseide.

Als Versuchsmaterial diente Azetatseide, glänzend und mattiert. Als Schlichten wurden

---

[1]) Die Versuche zu vorliegender Arbeit wurden von Geldmacher im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G. (Aceta), Berlin-Lichtenberg, durchgeführt; dieser sei für ihr Entgegenkommen und die verständnisvolle Unterstützung unser bester Dank ausgesprochen.

[2]) K. Goetze, Seide **35**, 280 (1930); Bogatirew, Lubimova und Sobolewa, Melliands Textilber. **15**, 457 (1934); W. Weltzien, Seide **37**, 21 (1932).

[3]) G. zum Tobel, Seide **35**, 365 (1930); O. Herzog, Technologie der Textilfasern, Bd. VII (Berlin 1933); W. Goordt, Seide **37**, 56 (1932).

[4]) Loc. cit.

[5]) H. Tatu, Rev. un. Soies et Soies **1934**, 423 und 499.

[6]) Boyeux, DRP. 198931.

Leinölemulsionen mit und ohne Zusatz von Trockenstoffen benutzt.

Der Einfluß verschiedener Weichmacher als Zusatz zu den Schlichten wurde untersucht.

2. Versuchsanordnung.

a) Apparatur.

Von größter Bedeutung für die Durchführung war die Frage, wie die Schlichte auf die Azetatseide aufgetragen werden sollte. Eingehende Versuche von Böhringer[7]), die durch Gerstner und Walther[8]) bestätigt wurden, haben das Schlichten für Versuchszwecke im Strang als ungeeignet erkennen lassen, da die Stränge verklebten. Als beste Methode wurde deshalb von Böhringer die Einzelfadenschlichtung empfohlen, die sich aber bei der großen Zahl der geplanten Versuche als zu zeitraubend erwies. Daher wurde die Kettschlichtung gewählt, die ja als eine fortlaufende Einzelfadenschlichtung aufgefaßt werden kann und mit der befriedigende Ergebnisse erzielt wurden, wie aus der Literatur zu ersehen war.

Bereits Krais und Weinges[9]), Neumann[10]) ebenso Gerstner und Walther[11]) verwendeten für ihre Schlichteversuche maschinelle Einrichtungen. Ihre Erfahrungen konnten hier teilweise übernommen werden.

Der Aufbau der Maschine ist aus der schematischen Darstellung (Fig. 1) zu ersehen.

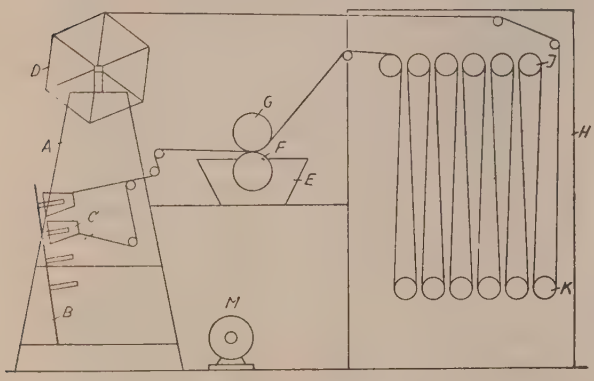


Fig. 1. Schlichtapparat.

[7]) H. Böhringer, Melliands Textilber. **11**, 603, 688, 768, 848 und 927 (1930).

[8]) Gerstner und Walther, Melliands Textilber. **18**, 288 und 357 (1937).

[9]) P. Krais und H. Weinges, Leipziger Mschr. Text.-Ind. **47**, 192 (1932).

[10]) G. Neumann, Melliands Textilber. **13**, 121 (1933).

[11]) Loc. cit.

In dem unteren Teil des gußeisernen Gestelles A ist ein Holzbrett B mit Dornen zur Aufnahme konischer Kreuzspulen C angebracht, von denen die Seide für die Schlichtungen abgezogen wurde. Auf dem oberen Teil des Gestelles ist eine auswechselbare Haspel D gelagert, auf die die Fäden nach dem Schlichten aufliefen.

Die Schlichtevorrichtung besteht aus einem 10-Liter-Trog E und zwei übereinander liegenden Gummiwalzen, von denen die untere F angetrieben wurde. Die obere G, deren Gewicht durch eine Eisenfüllung erschwert worden war, wurde von der unteren Walze mitgenommen.

Rechts befindet sich der Trockenschrank H. Er enthält in seinem Inneren zwei Reihen Eisenwalzen J und K, die durch die Rückwand des Trockenschranks ragen und dort mit Zahnrädern für den Antrieb versehen sind. Die Eisenwalzen im Trockenschrank wurden mit Glasröhren verkleidet. Zur besseren Führung der Einzelfäden auf den Walzen wurden Zellhornkämme eingebaut. Die Lauflänge des Fadens im Trockenschrank betrug über 10 m. Der Trockenschrank wurde durch einen auf seinem Boden gelagerten Fön-Duplex erhitzt. Die Luft wanderte also von unten nach oben, wo sie durch Öffnungen aus dem Schrank entweichen konnte.

Ein Elektromotor M treibt zwei Ketten, von denen die eine die Zahnräder der Glaswalzen J und K an der Rückwand des Trockenschrankes, ferner die Gummiwalze F, die andere die Haspel D in Bewegung setzt.

Diese Apparatur erfüllte die zu stellenden Anforderungen, nämlich:

Gleichmäßige Auftragung.
Antrocknung der geschlichteten Fäden.
Spannungsloser Lauf der Fäden.
Gute Reinigungsmöglichkeit.

Als Nachteil des Apparats wurde empfunden, daß die Abzugsgeschwindigkeit von 10 m/min nicht verändert werden konnte. Verschieden große Auftragsmengen konnten also nicht durch Änderungen des Abzugs erreicht werden, sondern nur, wie Vorversuche ergaben, durch Konzentrationsänderungen der Schlichte.

b) Azetatseide.

Zu den Versuchen wurde Azetatseide der I. G. Farbenindustrie Nm 120 glänzend und matt mit je 25 Einzelfäden zu 3 ds verwendet (Querschnittsbilder siehe Fig. 2 und 3).

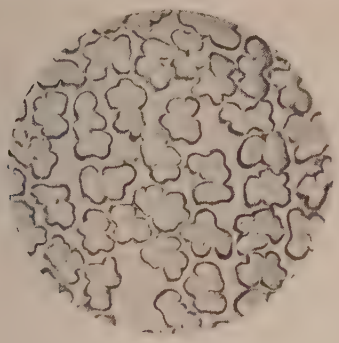


Fig. 2. Glanzseide. Vergr. 540×

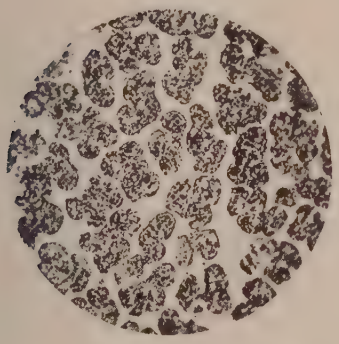


Fig. 3. Mattseide. Vergr. 540×

Die Mattseide enthielt ca. 2,5 Proz. TiO_2 als Mattierungsmittel, welches bereits der Spinnlösung zugesetzt war. Ein äußerst gleichmäßiges Ausgangsmaterial war dadurch gewährleistet, daß die Seide aus einer Spinnpartie entnommen werden konnte. Sie wurde schwach gezwirnt, Nm 120 glänzend mit Drall 200, matt mit Drall 150, zu 50 g-Strängen gehaspelt, in Seidenpapier verpackt und gelagert. Je nach Bedarf wurden die Stränge in einem schwach alkalischen Seifenbad (6 g Marseiller Seife/1 Liter) 20 Minuten bei 45° entölt und anschließend auf konische Kreuzspulen umgespult, die, wie bereits beschrieben, als Ausgangsmaterial dienten. Die Seide enthielt also während des Schlichtens kein Öl mehr.

Bei allen Vorarbeiten, ebenso wie bei den Versuchen selbst, konnte jede Berührung mit Metallen vermieden werden.

c) Emulsionen.

Für die Versuche wurde entschleimtes Leinöl verwendet. Es wurde in regelmäßigen Zeitabständen von je 1 Monat untersucht, und zwar auf Verseifungszahl, freie Säuren und Jodzahl nach Hanus. Es ergaben sich folgende Werte:

Zeit	Nach Monaten: 1	2	3	4	5	6
Verseifungszahl	194	192	195	198	197	193
Säurezahl	1,5	1,5	1,3	1,2	1,3	1,4
Jodzahl (Hanus)	183	178	186	184	182	180

Die Werte können als konstant angesehen werden.

Wasser. Entsprechend den Voraussetzungen der Praxis wurde Kondenswasser verwendet.

Emulgator. Als Emulgator diente Nekal AEMO, das Na-Salz der Alkylnaphthalinsulfonsäure mit Zusätzen von abgebautem Leim und Harnstoff.

Weichmacher. Unter „Weichmachern" in Verbindung mit Leinölschlichte versteht man die verschiedensten Stoffe, die der Schlichte zugesetzt werden. Es werden verwendet: Tierische und pflanzliche Kolloide, Öle, Wachse und Harze.

Von der großen Zahl von Stoffen, welche diese Gruppen umfassen, wurden als Weichmacher für die Schlichteversuche die folgender ausgewählt:

Gelatine, Leim (Perlenleim), Dextrin, Agar.
Erdnußöl, Rüböl, Sesamöl, Japanwachs, Wollfett.
Walrat, Bienenwachs, chinesisches Wachs.
Marseiller Seife, Türkischrotöl.
Natrium-Kaseinat, Paraffinöl, Stearinsäure.

Trockenstoff. Die in der Einführung erwähnten Arbeiten über Faserschädigungen fanden einen stärkeren Grad der Schädigung bei Gegenwart von Metallen. Die Feststellungen bezogen sich namentlich auf Viskose, Kupferseide und Baumwolle.

Um die Einwirkung von Metallen auf Azetatseide zu prüfen, wurden Schlichten ohne und mit Trockenstoff hergestellt. Allerdings wurde zur Beschränkung der Versuchszahl nur ein Trockenstoff, Pb—Co-Soligen, Extrakt 2:1 der I. G. Farbenindustrie, verwendet. Der Extrakt besitzt folgenden Metallgehalt[12]):

Co: 1,7— 2,0 Proz
Pb: 16,7—17,3 Proz.

Der Extrakt löst sich leicht in Leinöl. Die günstigste Menge der einzelnen Metalle in bezug auf Trockenbeschleunigung liegt nach Angaben der obenerwähnten Schrift über Soligene für Co

[12]) Soligen-Trockenstoffe, I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M. (1933).

bei 0,05—0,1 Proz., für Pb bei 0,5—0,65 Proz. (bezogen auf Leinöl). Das Verhältnis Co:Pb = 1:10 ist im verwendeten Trockenstoff bereits vorhanden.

Farbstoff. Es erwies sich als vorteilhaft, die Schlichte mit 0,2 g Patentblau je Liter Emulsion anzufärben.

Herstellung einer Emulsion Leinöl—Nekal—Wasser. 50 g Nekal AEMO wurden in 950 g Wasser bei 60—70° gelöst. 1 Liter Leinöl wurde auf 60° erwärmt und dann in 1 Liter der 5proz. Nekallösung mittels einer GEA-Pumpe Nr. 0 der AEG mit 3000 Umdr./Min. bei 2 Atm. emulgiert. Dem Gemisch wurden nach und nach die restlichen 9 Liter Wasser zugesetzt.

Von jeder Emulsion wurden 10 Liter hergestellt. Der Trockenstoff wurde dem Leinöl beim Erwärmen zugesetzt.

Emulsionen mit Zusatz von Weichmachern. Man konnte von letzteren zwei Gruppen unterscheiden: Gruppe 1: der Weichmacher ist in Wasser löslich. Der betreffende Stoff wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, dem gelösten Emulgator zugesetzt und in üblicher Weise emulgiert. Gruppe 2: der Weichmacher ist in Öl löslich, er wurde beim Erwärmen dem Leinöl zugesetzt, dann wurde emulgiert.

Prozentuale Zusammensetzung der Schlichten. Angestrebt wurde die für Azetatseide übliche Auftragung von 4 bis 8 Proz. Nach Vorversuchen ergab sich zunächst, daß bei 9proz. Emulsionen eine Auftragung von 7 bis 8 Proz. erfolgte und daß eine Regulierung der Auftragung durch Änderung der Konzentration möglich ist. Dementsprechend wurden ca. 9proz. Emulsionen hergestellt. Die genauere Zusammensetzung aller Schlichten geht aus Tabelle I hervor. (Nr. 1—19 Emulsionen ohne Trockenstoff, Nr. 1a—19a mit Trockenstoff.)

Die Abhängigkeit zwischen prozentualer Zusammensetzung und Auftragsmenge traf jedoch nicht für alle Emulsionen in gleicher Weise zu. Die Soligenschlichten trugen nämlich bei gleicher Konzentration stärker auf als die Schlichten ohne Trockenstoff, eine Folge der schnelleren Polymerisation bei Soligenzusatz. Infolgedessen mußten die Konzentrationen teilweise herabgesetzt werden. Auch die Auftragung auf Glanz- und Mattseide war unter gleichen Versuchsbedingungen verschieden. Die Auftragsunterschiede der einzelnen Schlichten mußten in Kauf genommen werden, da Vorversuche in kleinerem Maße keine eindeutigen Anhaltspunkte für die beim Großversuch sich ergebenden Auftragsmengen zeigten. Infolge schnell einsetzender Polymerisationsvorgänge war es auch nicht möglich, die Schlichteauftragungen innerhalb eines Versuchs in engen Grenzen zu halten; es ergaben sich vielmehr teilweise Abweichungen von $\pm$ 2 Proz. Solche Spannen sind bei den im Handel sich befindenden geschlichteten Seiden durchaus üblich.

d) Untersuchung der Emulsionen.

Gemessen wurden:

p_H-Wert,
Viskosität,
Dispersitätsgrad,
Beständigkeit.

Der p_H-Wert wurde mit der Chinhydronelektrode bestimmt.

Zur Viskositätsmessung wurden Ostwald'sche Viskosimeter benutzt. Für diese vergleichenden Messungen genügte die Angabe der Auslaufzeit in Sekunden.

Der Dispersitätsgrad wurde für sämtliche Emulsionen durch Herstellung von Mikrobildern gekennzeichnet, von denen zwei in Fig. 4 und 5 wiedergegeben sind.

Zur Feststellung der Beständigkeit wurden Proben der Emulsionen in verstöpselte Standzylinder gebracht und das Verhalten bis zur Dauer von 20 Tagen verfolgt (s. Tab. I).

3. Ausführung der Schlichtversuche.

Die wie oben hergestellten Emulsionen hatten sich nach einem Tage auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Entnahme von Proben für die Untersuchungen wurde der Schlichtetrog mit der Emulsion bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt. Geschlichtet wurde bei 20—24°. Um Glanz- und Mattseide mit den gleichen Versuchsbedingungen zu schlichten, wurde je ein Glanzfaden neben einem Mattfaden durch die Apparatur geführt. Die endgültige Trocknung erfolgte in Trockenkammern bei 30° im Luftstrom. Sie dauerte bei Soligenschlichten 4 Tage, bei soligenfreien Schlichten 7 Tage. Während des Trocknens waren die Stränge locker auf Holzstangen aufgehängt.

Beim Verarbeiten der Emulsionen zeigten sich bemerkenswerte Unterschiede. In vielen Fällen wurde beim Trocknen elektrische Aufladung beobachtet.

Tabelle I. Zusammensetzung und Eigenschaften der Emulsionen.

Nr.	Zusatz zur Schlichte (Weichmacher)	Dispergierter Anteil der Emulsion					p_H-Wert		Viskosität	Beständigkeit in Tagen
		Leinöl Proz.	Weichmacher Proz.	Nekal Proz.	Soligen Proz.	Summe Proz.	ohne Soligen	mit Soligen	Sek.	
1	ohne	9,2	—	0,5	—	9,70	—	—	—	2
1a	—	9,3	—	0,5	0,05	9,85	—	—	—	3
2	ohne	8,9	—	0,4	—	9,30	6,4	—	48	10
2a	—	5,3	—	0,3	0,1	5,70	—	—	41	10
3	Gelatine	7,1	0,4	0,4	—	7,90	6,4	—	59	üb.14
3a	Gelatine	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	6,1	48	üb.14
4	Perlenleim	6,8	0,8	0,4	—	8,00	6,8	—	98	üb.14
4a	Perlenleim	6,5	0,8	0,4	0,15	7,85	—	5,4	85	üb.14
5	Dextrin	7,5	0,3	0,5	—	8,30	6,1	—	49	8
5a	Dextrin	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	6,0	45	8
6	Agar	7,5	0,3	0,5	—	8,30	5,5	—	—	ca. $^1/_2$
6a	Agar	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	5,4	—	ca. $^1/_2$
7	Erdnußöl	7,2	0,3	0,4	—	7,90	6,4	—	50	12
7a	Erdnußöl	7,1	0,3	0,4	0,1	7,90	—	5,2	48	12
8	Rüböl	7,5	0,3	0,5	—	8,30	6,6	—	48	üb.14
8a	Rüböl	7,2	0,3	0,4	0,15	8,05	—	5,4	51	18
9	Sesamöl	7,1	0,3	0,4	—	7,80	6,5	—	51	10
9a	Sesamöl	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	5,5	43	10
10	Japanwachs	7,5	0,4	0,5	—	8,40	5,6	—	52	5
10a	Japanwachs	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	4,7	42	3
11	Wollfett	7,5	0,4	0,5	—	8,40	7,0	—	51	15
11a	Wollfett	7,1	0,4	0,4	0,1	8,00	—	6,2	53	15
12	Walrat	7,1	0,3	0,4	—	7,80	6,2	—	51	4
12a	Walrat	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	6,1	45	4
13	Bienenwachs	7,5	0,4	0,5	—	8,40	5,8	—	52	5
13a	Bienenwachs	7,1	0,4	0,4	0,1	8,00	—	5,4	50	4
14	Chin. Wachs	7,5	0,4	0,5	—	8,40	5,8	—	52	3
14a	Chin. Wachs	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	4,6	42	5
15	Mars. Seife	6,4	0,2	0,4	—	7,00	8,0	—	50	üb.14
15a	Mars. Seife	4,9	0,2	0,3	0,1	5,50	—	7,6	45	üb.14
16	Türk. Rotöl	7,1	0,3	0,4	—	7,80	7,1	—	49	8
16a	Türk. Rotöl	4,6	0,3	0,3	0,1	5,50	—	6,6	45	7
17	Na-Kaseinat	7,5	0,3	0,5	—	8,30	7,9	—	45	üb.14
17a	Na-Kaseinat	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	7,9	46	üb.14
18	Paraffinöl	7,1	0,4	0,4	—	7,90	7,0	—	50	üb.14
18a	Paraffinöl	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	5,9	43	üb.14
19	Stearinsäure	7,5	0,3	0,5	—	8,30	5,7	—	52	üb.14
19a	Stearinsäure	4,8	0,3	0,3	0,1	5,50	—	5,9	44	üb.14

Fig. 4. Leinölemulsion, Zusatz Perlenleim (mit Soligen). Vergr. 160×

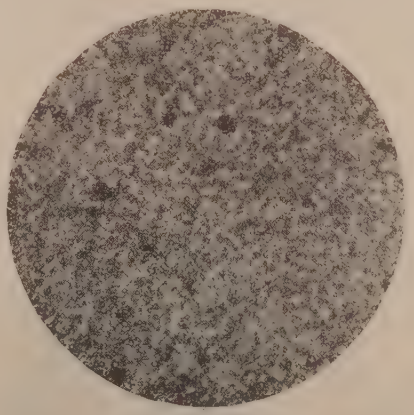


Fig. 5. Leinölemulsion, Zusatz Erdnußöl (mit Soligen). Vergr. 160×

Manche Emulsionen bildeten beim Schlichten eine starke Haut, so bei Zusatz von Dextrin, Rüböl, Sesamöl, Walrat, Paraffinöl und Stearinsäure. Die Erscheinung trat aber nur bei Soligenschlichten auf.

4. Prüfung der geschlichteten Stränge.

a) Schlichte- und Wassergehalt.

Die Stränge wurden zunächst zur Bestimmung des Wassers wie üblich konditioniert. Anschließend wurden die Stränge in einem schwach alkalischen Bad (10 g Marseiller Seife/Liter) $^1/_2$ Stunde bei 45—50° entschlichtet. Bei längeren Lagerzeiten ließ sich die Schlichte auf diese Weise nicht restlos entfernen. Es war dann eine Wiederholung der Entschlichtung erforderlich, die auch stets zu dem gewünschten Ziele führte.

Wie Blindversuche ergaben, traten bei der Behandlung keine Faserschädigungen ein.

Die Gewichtsmenge des Schlichteauftrags wurde aus der Gewichtsdifferenz der geschlichteten und entschlichteten Stränge, bezogen auf Strangeinwaage, erhalten. Die Werte finden sich in Tabelle II.

Tabelle II. Wasser- und Schlichtegehalt der Stränge.

Versuch-Nr.	Zusatz zur Schlichte (Weichmacher)	Wassergehalt				Schlichtegehalt			
		ohne Trockenstoff		mit Trockenstoff		ohne Trockenstoff		mit Trockenstoff	
		Glanz Proz.	Matt Proz.	Glanz Proz.	Matt Proz.	Glanz Proz.	Matt Proz.	Glanz Proz.	Matt Proz.
1, 1a	ohne	3,7	3,4	4,3	4,0	1,8	1,4	1,9	2,8
2, 2a	ohne	2,6	3,5	3,1	3,1	13,5	10,5	17,0	14,2
3, 3a	Gelatine	2,2	2,2	2,4	2,3	6,1	6,3	3,8	5,4
4, 4a	Perlenleim	2,5	2,8	3,2	3,2	7,2	8,8	7,3	8,4
5, 5a	Dextrin	2,2	2,2	2,6	2,1	11,3	11,2	10,5	9,9
6, 6a	Agar	—	—	—	—	—	—	—	—
7, 7a	Erdnußöl	3,1	2,9	3,1	2,9	11,7	9,4	16,7	15,1
8, 8a	Rüböl	3,6	3,5	3,1	2,7	10,2	11,1	13,9	7,6
9, 9a	Sesamöl	2,1	2,1	2,3	2,1	6,9	10,2	7,2	10,4
10, 10a	Japanwachs	2,8	3,3	2,2	2,3	8,2	9,0	5,0	12,2
11, 11a	Wollfett	3,1	2,9	3,2	3,2	7,7	9,3	9,4	11,6
12, 12a	Walrat	2,2	2,0	2,2	2,2	7,2	8,7	5,7	5,7
13, 13a	Bienenwachs	2,1	3,2	3,0	3,0	9,6	11,1	8,9	7,8
14, 14a	Chin. Wachs	2,4	2,4	1,9	1,9	8,0	10,6	4,4	6,8
15, 15a	Mars. Seife	3,0	3,0	2,0	1,9	5,2	5,9	4,7	4,8
16, 16a	Türkischrotöl	2,4	2,4	2,5	2,5	6,7	6,3	10,0	8,0
17, 17a	Na-Kaseinat	2,0	1,8	2,0	1,8	6,5	7,1	5,6	6,3
18, 18a	Paraffinöl	2,4	2,3	2,4	2,3	7,4	9,9	7,3	8,1
19, 19a	Stearinsäure	1,9	1,8	2,1	2,1	8,7	10,5	5,4	5,3

Die Bestimmungen des Wasser- und Schlichtegehalts wurden nach 3 Monaten Lagerzeit in gedämpftem Zustand der Stränge, ebenso nach 7 Monaten wiederholt. Diese beiden Versuchsgruppen sind in Tabelle II nicht mitaufgeführt.

b) Festigkeitsprüfungen.

Für jeden Versuch wurden den lagernden Paketen 3 Stränge entnommen und 24 Stunden in einem Raum mit konstanter Temperatur und konstanter Luftfeuchtigkeit ausgehängt. Die Stränge wurden in demselben Raum mit einem Schopperapparat gerissen, und zwar bei einer gleichbleibenden Versuchsdauer von 20 Sekunden/Reißung und 50 cm Einspannlänge. Von jedem Strang wurden 30 Proben geprüft, so daß die folgenden Mittelwerte jeweils das Ergebnis von 90 Reißungen darstellen.

Jeder Schlichteversuch wurde unter folgenden Bedingungen geprüft:

1. 14 Tage nach dem Schlichten,
2. ebenso, entschlichtet,
3. 3 Monate nach dem Schlichten,
4. ebenso, entschlichtet,
5. 7 Monate nach dem Schlichten,
6. ebenso, entschlichtet.

Die nach 3 Monaten gerissenen Stränge wurden vor dem Reißen 6 Stunden bei 50° gedämpft (Dämpfprobe).

Ungeschlichtete Stränge.

	Reißfestigkeit	Dehnung
Glanzseide . . .	105,3 g	22,88 Proz.
Mattseide . . .	93,4 g	18,50 Proz.

Geschlichtete Stränge. Die Mittelwerte der sehr zahlreichen Einzelmessungen sind

Tabelle III. Mittelwerte der Festigkeit bei soligenfreien Schlichten.

Versuch Nr.	Zusatz zur Schlichte (Weichmacher)	a) geschlichtet				b) entschlichtet			
		Glanzseide		Mattseide		Glanzseide		Mattseide	
		sofort	nach 7 Mon.	sofort	nach 7 Mon.	sofort	nach 7 Mon.	sofort	nach 7 Mon.
		g	g	g	g	g	g	g	g
1	ohne	100,8	101,8	89,0	88,8	93,6	84,8	85,2	81,8
2	ohne	108,3	105,5	105,3	94,1	104,3	86,5	96,2	75,2
3	Gelatine	105,5	110,3	100,3	97,0	106,4	101,7	96,0	92,4
4	Perlenleim	104,1	101,6	99,5	92,8	103,6	88,7	92,2	82,6
5	Dextrin	108,8	105,8	101,4	97,0	97,3	95,2	93,2	87,3
6	Agar	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Erdnußöl	102,8	98,7	96,3	87,8	104,0	89,7	89,1	78,1
8	Rüböl	106,5	95,5	103,0	94,7	98,8	88,9	91,8	79,3
9	Sesamöl	114,9	101,8	103,3	96,9	102,8	90,6	95,8	84,6
10	Japanwachs	107,8	100,8	104,1	93,1	105,2	92,8	89,9	82,0
11	Wollfett	107,7	102,3	100,5	95,6	105,9	95,5	90,4	83,5
12	Walrat	108,6	106,4	104,6	95,9	100,8	90,6	93,2	83,4
13	Bienenwachs	110,9	101,4	102,4	92,9	99,8	93,5	89,7	86,4
14	Chin. Wachs	110,7	104,2	101,5	98,4	100,1	94,7	98,7	83,2
15	Mars. Seife	109,1	106,1	104,2	100,3	102,8	101,7	92,0	91,0
16	Türkischrotöl	108,5	103,0	100,9	94,6	101,7	96,5	94,1	91,5
17	Na-Kaseinat	112,7	105,6	98,6	95,5	98,5	97,4	87,5	88,0
18	Paraffinöl	106,2	100,9	101,0	94,7	101,0	89,4	92,3	84,2
19	Stearinsäure	109,9	104,3	101,8	98,5	102,4	94,0	97,5	86,4

Tabelle IV. Mittelwerte der Festigkeit bei Soligenschlichten.

1a	ohne	99,4	99,4	92,4	88,7	98,8	85,1	88,7	73,5
2a	ohne	107,0	93,6	97,0	88,4	98,7	77,0	80,0	71,4
3a	Gelatine	105,5	105,9	102,1	96,2	102,9	100,5	94,6	90,5
4a	Perlenleim	106,2	99,4	98,4	96,6	102,9	95,7	85,0	84,3
5a	Dextrin	105,0	107,7	97,3	94,2	100,3	97,4	90,0	83,6
6a	Agar	—	—	—	—	—	—	—	—
7a	Erdnußöl	111,7	100,3	98,8	91,6	97,5	85,1	88,2	75,6
8a	Rüböl	107,7	100,1	99,3	88,6	99,3	85,4	86,3	77,7
9a	Sesamöl	108,0	101,8	102,5	95,6	103,4	87,6	95,1	83,3
10a	Japanwachs	109,3	105,5	101,5	92,4	104,5	90,9	87,8	78,0
11a	Wollfett	110,9	103,9	103,6	94,8	103,7	96,5	92,5	86,7
12a	Walrat	106,1	101,4	104,2	94,2	102,0	93,2	98,5	85,1
13a	Bienenwachs	109,9	101,0	102,4	91,0	102,2	90,8	94,8	88,0
14a	Chin. Wachs	111,8	103,4	97,5	94,9	96,8	92,6	85,8	79,9
15a	Mars. Seife	105,5	105,6	102,5	98,7	101,8	91,2	96,8	88,9
16a	Türkischrotöl	107,9	102,6	100,1	85,5	104,2	90,9	90,6	85,5
17a	Na-Kaseinat	111,6	110,2	96,6	98,9	101,7	91,6	87,1	83,4
18a	Paraffinöl	101,7	103,8	97,5	94,6	99,9	91,9	90,3	83,3
19a	Stearinsäure	104,7	101,2	101,4	98,1	103,7	94,5	97,6	79,0

in Tabelle III und IV wiedergegeben, wegen Raumersparnis sind die Zahlen für die Dehnung weggelassen, ebenso die Festigkeit nach 3 Monaten Lagerzeit.

c) Einlagerung der Schlichte im Strangquerschnitt.

Die mikroskopische Untersuchung der Querschnittsbilder ergibt folgendes:

Glanzseide. Die Schlichte umschließt den Faden in Form einer geschlossenen Schicht (Schlauchbildung, siehe Fig. 6). Stellenweise ist die Schlichte ins Innere des Fadens gedrungen.

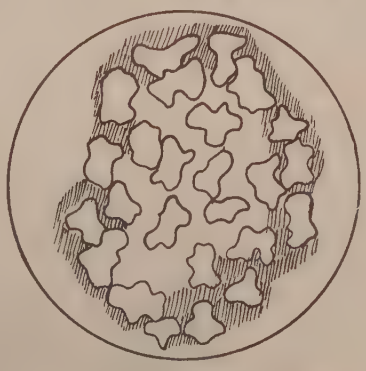


Fig. 6. Geschlichtete Glanzseide. Vergr. 400×

Dabei liegen die Einzelfasern getrennt voneinander. Starke Einwanderungen der Schlichte ins Innere wurden teilweise bei den Versuchen 4a und 14a (Perlenleim, Marseiller Seife) beobachtet.

Mattseide. Diese zeigt gegenüber der Glanzseide ein vollkommen anderes Querschnittsbild. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß mehrere Einzelfäden dicht miteinander verkittet sind. Man erkennt daher im Mikrobild nicht mehr die Einzelfasern wie bei der ungeschlichteten Mattseide und auch noch bei der geschlichteten Glanzseide, sondern nur die Querschnitte zusammenhängender Faserbündel, die in den Zeichnungen schraffiert sind (siehe Fig. 7).

Fig. 7. Geschlichtete Mattseide. Vergr. 400×

Eine „Schlauchbildung" wie bei der Glanzseide konnte nicht festgestellt werden.

5. Ergebnisse der Untersuchungen.

a) p_H-Wert.

Ein Zusammenhang zwischen den hier verwendeten p_H-Werten 4,6—8,0 und den Faserfestigkeiten für Azetatseide ist nicht erkenntlich.

b) Viskosität und Auftragungsmenge.

Die Viskositäten, ausgedrückt in Sekunden Auslaufzeit, liegen für die Emulsionen im allgemeinen zwischen 40—60 Sekunden bei einem Wasserwert des Ostwald'schen Viskosimeters von 39 Sekunden. Eine Abhängigkeit zwischen Viskosität und aufgetragener Menge ist nicht feststellbar, auch nicht bei den Emulsionen 4 und 4a, wo die Viskosität infolge des hohen Gehalts an Perlenleim auf 98 Sekunden bzw. 85 Sekunden gestiegen ist.

c) Dispersitätsgrad und Auftragungsmenge.

Die Mikrobilder der Emulsionen lassen erkennen, daß der Zerteilungsgrad der dispersen Phase in weiten Grenzen abgestuft ist. Die Teilchengröße geht überwiegend über kolloide Dimensionen hinaus. Die Teilchen wurden nach steigender Größe in 6 Gruppen geteilt, von jeder Aufnahme wurden die Teilchen gleicher Größenordnung ausgezählt und durch die Prozentzahlen dieser Einzelgrößen der Dispersitätsgrad gekennzeichnet. In Tabelle V ist nur die allgemeine Größenordnung des letzteren angegeben.

Tab. V. Dispersitätsgrad der Emulsionen.

Nr.	Zusatz (Weichmacher)	Dispersitätsgrad ohne Soligen	mit Soligen
2, 2a	ohne	mittel	sehr grob
3, 3a	Gelatine	mittel	sehr grob
4, 4a	Perlenleim	mittel	fein
5, 5a	Dextrin	mittel	grob
6, 6a	Agar	unbeständig	—
7, 7a	Erdnußöl	mittel	grob
8, 8a	Rüböl	mittel	grob
9, 9a	Sesamöl	mittel	grob
10, 10a	Japanwachs	grob	mittel
11, 11a	Wollfett	grob	sehr grob
12, 12a	Walrat	grob	mittel
13, 13a	Bienenwachs	mittel	sehr grob
14, 14a	Chin. Wachs	mittel	grob
15, 15a	Mars. Seife	sehr fein	sehr fein
16, 16a	Türk. Rotöl	fein	mittel
17, 17a	Na-Kaseinat	sehr fein	fein
18, 18a	Paraffinöl	mittel	mittel
19, 19a	Stearinsäure	mittel	mittel

Aus der Zusammenstellung ergibt sich folgendes: Im allgemeinen sind die Schlichten mit Trockenstoff gröber als die ohne Trockenstoff. Je feiner die Emulsion ist, um so geringer sind die Auftragsschwankungen der Einzelwerte bei der Schlichtung. Dieses trifft besonders für Glanzseide zu, wie aus nachstehenden Zahlen zu ersehen ist.

Zusatz	Disp.-Grad	Auftragsmengen max. Proz.	min. Proz.	Differenz Proz.
Marseiller Seife	sehr fein	5,3	5,0	0,3
Na-Kaseinat	sehr fein	6,8	6,2	0,6
Japanwachs	grob	8,9	7,4	1,5
Wollfett	grob	8,4	6,4	2,0

Bei den Schlichten ohne Trockenstoff ergibt sich die Regelmäßigkeit, daß grobe und mittlere Emulsionen mit Auftragungen über 8 Proz. verbunden sind. Hoher Dispersitätsgrad dagegen zeigt geringere Auftragungen zwischen 5—7 Proz.

Eine Ausnahme macht die Emulsion 3 mit Gelatine. Bei den Trockenstoffschlichten ist diese Feststellung infolge der schnellen Polymerisation der Schlichten nicht eindeutig zu erkennen.

Der Dispersitätsgrad unterliegt Schwankungen, die durch die Weichmacher hervorgerufen werden. Bei den wasserlöslichen Stoffen kann man 2 Gruppen unterscheiden, von denen die erste eine zusätzliche Emulgierwirkung ausübt. Hierher gehören Marseiller Seife, Türkischrotöl, Natrium-Kaseinat infolge seines Zusatzes an Soda.

Die zweite Gruppe der wasserlöslichen Weichmacher wirkt eher als Schutzkolloid. Ihr Dispersitätsgrad unterscheidet sich nicht von dem der Emulsionen, bei denen der Weichmacher sogleich dem Leinöl zugesetzt war.

d) Beständigkeit der Emulsionen.

Es wurde erwartet, daß die Haltbarkeit der Emulsionen mit zunehmendem Dispersitätsgrad steigen würde. Die Versuche zeigen jedoch keine gegenseitige Abhängigkeit dieser beiden Größen. Diejenigen Weichmacher, von denen man in ihrer Eigenschaft als Schutzkolloide, wie Gelatine, Kasein, Dextrin, eine besonders günstige Wirkung auf die Erhöhung der Beständigkeit hätte erwarten können, nehmen ebenfalls keine bevorzugte Stellung ein. Der Zusatz von Soligen bleibt für die Beständigkeit der Emulsionen ohne Einfluß.

e) Auftragsmengen bei Glanz- und Mattseide.

Wie aus Tabelle II hervorgeht, nimmt die Mattseide im allgemeinen mehr Schlichte auf als die Glanzseide. Die Auftragungsdifferenzen bei Glanz und Matt sind insbesondere bei groben Emulsionen (Walrat, Chinesisches Wachs, Wollfett u. a.) groß. Für große Auftragungsmengen trifft die Feststellung nicht zu. Eine Erklärung für die unterschiedliche Auftragung ergibt sich aus den Querschnittsbildern. Die „Schlauchbildung" gebraucht weniger Schlichte als die Verteilung auf den ganzen Querschnitt.

Entsprechende Beobachtungen für Viskose- und Kupferseide liegen nicht vor.

f) Einfluß der Weichmacher auf die Festigkeit.

Die Mittelwerte der Festigkeiten, wie sie in den Tabellen III und IV zusammengestellt sind, wurden mit den Ausgangswerten der ungeschlichteten Stränge verglichen. Die gefundenen Differenzen sind in Tabelle VIa und b wiedergegeben (Zunahme: +, Abnahme: —).

Im geschlichteten Zustand ist eine Zunahme der Festigkeiten zu verzeichnen, die im Laufe der Zeit geringer wird. Entschlichtet gerissen liegen die Werte bei der Sofortprobe nahe dem Ausgangswert und nehmen nach 7 Monaten Lagerzeit ab. Nach dem Dämpfen aber ist allgemein ein Anstieg der Festigkeiten weit über den Anfangswert festzustellen.

Aus den Mittelwerten der Versuchsreihen 1—19 (siehe Tabelle VII) ergibt sich ein auffallendes Verhalten der Mattseide. Die Festigkeitszunahmen der Mattseide, bezogen auf ihre Ausgangswerte, liegen höher als die entsprechenden Zunahmen der Glanzseide, die Abnahmen sind bei Mattseide geringer als bei Glanzseide.

Das von Glanzseide verschiedene Verhalten der Mattseide hängt mit ihrer stärker entwickelten Oberflächenstruktur zusammen. Diese bewirkt, daß auf der Mattseide mehr Schlichte haftet und daß auch das Innere des Fadenquerschnitts mit Schlichte durchsetzt ist, wie die Querschnittsbilder S. 431 und 432 erkennen lassen. Dadurch wird eine Zusammenlagerung der Einzelfäden zu Faserbündeln begünstigt, die in ihrer Gesamtheit eine größere Festigkeit aufweisen, als die lose nebeneinander liegenden Einzelfasern der Glanzseide, die nur durch einen äußeren Schlauch zusammengehalten sind.

In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Erfahrung hingewiesen, die in der schlichteverarbeitenden Industrie bekannt ist, nämlich daß Glanzseide einen besseren Fadenschluß aufweist als Mattseide. Bei der Prüfung des Fadenschlusses kommt es nämlich auf die äußere Schutzschicht an, die bei Mattseide fehlt.

Das Ergebnis steht im Gegensatz zu den Erfahrungen bei Viskose- und Kupferseide. Schramek[13]) stellte fest, daß bei mattierter Viskose der Faserangriff schnell und kräftig vor sich geht, bei nicht mattierter Kunstseide langsam fortschreitet und auch nach 25 Wochen noch nicht zum Stillstand gekommen ist. Bei Azetatseide ist dagegen, wie die Versuche zeigen, Glanzseide leichter angreifbar als Mattseide.

Die Festigkeiten der soligenfreien Schlichten liegen etwas höher als die entsprechenden Werte der Soligenschlichten. Sie haben durch Zusatz von Soligen einen Rückgang erfahren, der aber in allen Fällen nur sehr gering ist. Azetatseide zeigt also ein anderes Verhalten als Viskose und Kupferseide, die bei Zusatz von Trockenstoffen beträchtliche Festigkeitsverluste erleiden.

[13]) W. Schramek und H. Scheufler, Mschr. Textil-Ind. **52**, 81 und 112 (1937).

Tabelle VI. Zu- und Abnahme der Festigkeit der Stränge durch die Schlichtung.

Versuch Nr.	Zusatz zur Schlichte (Weichmacher)	Glanz geschlichtet sofort g	Glanz geschlichtet gedämpft g	Glanz geschlichtet nach 7 Mon. g	Matt geschlichtet sofort g	Matt geschlichtet gedämpft g	Matt geschlichtet nach 7 Mon. g	Glanz entschlichtet sofort g	Glanz entschlichtet gedämpft g	Glanz entschlichtet nach 7 Mon. g	Matt entschlichtet sofort g	Matt entschlichtet gedämpft g	Matt entschlichtet nach 7 Mon. g
	a) Soligenfreie Schlichte:												
1	ohne	— 4	—	— 3	— 4	—	— 4	—11	—	—20	— 8	—	—11
2	ohne	+ 3	— 3	+ 1	+12	+ 6	+ 1	— 1	— 7	—18	+ 3	± 0	—18
3	Gelatine	+ 1	+ 5	+ 5	+17	+12	+ 4	+ 1	+ 4	— 3	+ 3	+ 7	— 1
4	Perlenleim	+ 4	+ 2	— 3	+ 7	+ 5	± 0	— 1	— 9	—16	— 1	+ 5	—10
5	Dextrin	+ 4	— 3	+ 2	+ 8	+ 8	+ 4	— 7	— 1	—10	± 0	+ 1	— 6
6	Agar	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Erdnußöl	— 2	0	— 6	+ 3	+ 2	— 5	— 1	— 3	—15	— 4	± 0	—15
8	Rüböl	+ 2	— 1	— 9	+10	+ 5	+ 2	— 6	+ 2	—16	— 1	+ 4	—14
9	Sesamöl	+10	0	— 3	+10	+ 3	+ 4	— 2	+ 6	—14	+ 3	+10	— 8
10	Japanwachs	+ 3	0	— 4	+11	— 5	± 0	± 0	+ 7	—12	— 3	+ 8	—11
11	Wollfett	+ 3	+ 2	— 3	+ 8	+ 3	+ 3	+ 1	+ 9	— 9	— 3	+10	— 9
12	Walrat	+ 4	— 1	+ 1	+12	+ 5	+ 3	— 4	+ 3	—14	± 0	+ 4	—10
13	Bienenwachs	+ 6	+ 2	— 4	+ 9	+ 5	± 0	— 5	+ 4	—11	— 3	+ 4	— 7
14	Chin. Wachs	+ 6	0	— 1	+ 9	± 0	+ 5	— 5	+ 6	—10	+ 6	+ 8	—10
15	Mars. Seife	+ 4	— 4	+ 1	+11	+ 1	+ 7	— 3	+ 6	— 3	— 1	+ 8	— 2
16	Türkischrotöl	+ 4	+ 2	— 2	+ 8	+ 5	+ 2	— 3	+ 4	— 8	± 1	+ 8	— 1
17	Na-Kaseinat	+ 8	— 3	+ 1	+ 6	+ 3	+ 3	— 6	+ 3	— 8	— 5	+ 5	— 5
18	Paraffinöl	+ 2	+ 2	— 4	+ 8	+ 5	+ 2	— 4	— 2	—16	— 1	+ 1	— 9
19	Stearinsäure	+ 5	— 1	1	+ 9	+ 10	+ 6	3	+ 7	11	+ 5	+ 9	— 7
	Mittelwerte:	+ 3,5	+ 0,0	1,8	+ 8,0	+ 4,3	+ 2,0	— 3,3	+ 2,3	— 11,9	— 0,5	+ 5,4	— 8,6
	b) Soligenschlichten:												
1a	ohne	— 6	—	— 6	— 1	—	— 4	— 6	—	—20	— 4	—	—19
2a	ohne	+ 2	— 3	—11	+ 4	+ 1	— 5	—15	—12	—28	—13	— 6	—21
3a	Gelatine	+ 1	+ 8	+ 1	+ 9	+10	+ 3	— 2	+ 5	— 4	+ 2	+ 7	— 2
4a	Perlenleim	+ 1	— 3	— 6	+ 5	+ 6	+ 4	— 2	+ 1	— 7	— 8	+ 3	— 9
5a	Dextrin	± 0	— 3	+ 3	+ 4	± 0	+ 1	— 5	± 0	— 8	— 3	+ 3	— 9
6a	Agar	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7a	Erdnußöl	+ 7	— 1	— 5	+ 6	+ 6	— 1	— 7	— 9	—20	— 5	— 5	—17
8a	Rüböl	+ 3	— 3	— 5	+ 6	± 0	+ 4	— 6	— 1	—20	— 7	— 1	—15
9a	Seamsöl	+ 3	+ 4	— 3	+10	+ 9	+ 3	— 2	+ 1	—17	+ 2	+ 9	—10
10a	Japanwachs	+ 4	— 3	± 0	+ 9	— 2	— 1	± 0	+ 9	—14	— 5	+ 6	—15
11a	Wollfett	+ 6	— 4	— 1	+11	+ 3	+ 2	— 1	+ 8	— 8	± 0	+ 8	— 6
12a	Walrat	+ 1	— 5	— 4	+11	+ 1	+ 1	— 3	— 1	—12	+ 6	± 0	— 8
13a	Bienenwachs	+ 5	—16	— 4	+ 9	+ 2	— 2	— 3	+ 8	—14	+ 2	+11	— 5
14a	Chin. Wachs	+ 7	— 9	— 2	+ 5	— 9	+ 2	— 8	+ 3	—12	— 7	+10	—13
15a	Mars. Seife	+ 1	± 0	+ 1	+10	+ 2	+ 6	— 3	+ 5	—14	+ 4	+12	— 4
16a	Türkischrotöl	+ 3	+ 2	— 2	+ 7	+ 7	+ 1	— 1	+ 2	—14	— 2	+ 5	— 7
17a	Na-Kaseinat	+ 7	+ 1	+ 5	+ 4	— 1	+ 6	— 3	+ 7	—13	— 6	+ 7	— 8
18a	Paraffinöl	— 3	+ 1	— 1	+ 5	+ 2	+ 2	— 5	—12	—13	— 3	—14	—10
19a	Stearinsäure	± 0	+ 2	— 4	+ 8	+12	+ 5	+ 1	+ 8	—10	+ 5	+ 7	—14
	Mittelwerte:	+ 2,3	— 1,9	— 2,4	+ 6,8	+ 2,9	+ 1,0	— 4,0	+ 1,3	— 13,7	— 2,3	+ 3,6	— 10,7

Tabelle VII. Durchschnittsfestigkeiten bei soligenfreien Schlichten.

Vorbehandlung	Lagerzeit	Glanzseide	Mattseide
geschlichtet	sofort	+ 3,5 g	+ 8,0 g
	n. 4 Mon.	+ 0 g	+ 4,3 g
	n. 7 Mon.	— 1,8 g	+ 2,0 g
entschlichtet	sofort	— 3,3 g	— 0,5 g
	n. 4 Mon.	+ 2,3 g	+ 5,4 g
	n. 7 Mon.	— 11,9 g	— 8,6 g

Werden die Stränge nach 4 Monaten gedämpft und im entschlichteten Zustand gerissen, so sind Festigkeitszunahmen festzustellen. Die Festigkeitswerte liegen höher als die der geschlichteten Stränge. Das Dämpfen unter den angegebenen Versuchsbedingungen führte also nicht zu einer Faserschädigung, sondern zu einer Verbesserung der Festigkeitswerte.

Die Dämpfprobe wurde mit der Absicht vorgenommen, Resultate, die sich sonst erst nach

einer längeren Lagerzeit ergeben, mit kürzerem Zeitaufwand zu erhalten. Die Werte zeigen aber, daß die für Viskose und Kupferseide übliche Methode bei Azetatseide nicht denselben Zweck erfüllt.

g) Verhalten der einzelnen Zusätze.

Mit Ausnahme von Erdnußöl, Rüböl und Paraffinöl hemmen die einzelnen Weichmacher die Faserschädigung. Am vorteilhaftesten ist die Wirkung von Gelatine. Das Verhalten der Schlichten mit und ohne Trockenstoff zeigt dabei nur geringe Unterschiede. Marseiller Seife erweist sich in soligenfreien Schlichten günstiger, Leim zeigt das entgegengesetzte Verhalten.

Bei Viskose, Kupferseide und auch Baumwolle tritt durch Leinölschlichte eine Faserschädigung durch Angriff der Zellulose ein. Die Azetylzellulose steht den Oxydationsangriffen widerstandsfähiger gegenüber als die reine Zellulose. Dagegen ist die Gefahr größer, daß die sich sekundär bildenden Reaktionsprodukte der Schlichte eine Verseifung herbeiführen. In diesem Fall müßte eine Gesetzmäßigkeit zwischen p_H-Wert und Reißfestigkeit bestehen. Sie konnte nicht festgestellt werden. Es erhebt sich daher die Frage, ob bei der Verwendung von Leinölschlichte für Azetatseide überhaupt eine chemische Einwirkung stattgefunden hat. Zur Beantwortung der Frage können die Festigkeitswerte herangezogen werden. Nachteilig ist dabei, daß sie sich aus 2 Komponenten zusammensetzen, nämlich einerseits aus der Festigkeit der Einzelfäden und andererseits aus der Festigkeit des Leinölfilms und aus der durch ihn hervorgerufenen Verkittung der Fasern. Die Festigkeiten der Einzelfäden bilden die angeführten Ausgangswerte der ungeschlichteten Seide. Die Festigkeiten des Leinölfilms können bei der Sofortprobe aus der Differenz von Festigkeit und Ausgangswert berechnet werden, da nach dem Schlichten im allgemeinen eine Festigkeitszunahme zu verzeichnen ist. Der Wert ist aber nicht konstant, sondern ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit. Aus diesen Gründen sind Vergleiche zwischen sofort und nach 7 Monaten geprüfter Seide, zwischen Soligenschlichten und soligenfreien Schlichten nicht dazu geeignet, die Frage nach dem Vorliegen einer chemischen Einwirkung zu klären. Für die Beantwortung der Frage ist die Dämpfprobe sehr wesentlich. Die gedämpfte, entschlichtet nach 4 Monaten gerissene Seide zeigt keine Faserschädigung, sondern eine Festigkeitszunahme. Selbst bei einer sehr langsamen chemischen Einwirkung der Schlichte müßte nach 4 Monaten bereits eine Abnahme der Festigkeit festzustellen sein. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß keine chemische, sondern eine mechanische Einwirkung vorliegt. Für letzteres spricht ferner, daß der Leinölfilm ohne Zusätze spröde und hart ist. Diese Filmeigenschaften werden durch Soligenzusatz verstärkt. Wie die Versuche gezeigt haben, nehmen die Festigkeiten im allgemeinen mit Soligenzusatz tatsächlich ab. Auch die geschlichtet gerissenen Stränge verlieren mit der Zeit gegenüber den Sofortproben an Festigkeit, wenn sie auch nur bis zum Ausgangswert zurückgegangen sind.

Durch den Zusatz von Weichmachern wird der Aufbau des Leinölfilms dahin geändert, daß er quellbare Bestandteile enthält, die während des Trocknens unverändert bleiben. Beim Dämpfen sind sie in der Lage, Wasser aufzunehmen und so den Leinölfilm elastischer und weicher zu machen. Dadurch wird der mechanischen Schädigung der Fasern entgegengewirkt. Besonders günstige Voraussetzungen hierfür liefert Gelatine im Gegensatz zu Paraffinöl, Rüböl und Erdnußöl.

6. Zusammenfassung.

Glänzende und mattierte Azetatseide wurde mit Leinölemulsionen geschlichtet. Das Verfahren wurde soweit als möglich Betriebsverhältnissen angepaßt.

Den Emulsionen wurden als Weichmacher tierische und pflanzliche Kolloide sowie Öle, Fette und Wachse zugesetzt. p_H-Wert, Viskosität, Dispersitätsgrad und Beständigkeit der Emulsionen wurden ermittelt.

Die geschlichteten Stränge wurden untersucht auf Schlichte- und Wassergehalt, Einlagerung der Schlichte im Fadenquerschnitt, Festigkeit und Dehnung.

Der Dispersitätsgrad wird durch die Weichmacher beeinflußt. Mit abnehmendem Dispersitätsgrad wird der Schlichteauftrag größer. Mattseide nimmt mehr Schlichte auf als Glanzseide, sie behält höhere Festigkeiten als letztere. Das Querschnittsbild der geschlichteten Glanz- und Mattseide zeigt charakteristische Unterschiede.

Faserschädigungen sind nach 7 Monaten bei der geschlichteten Seide gering, nach der Entschlichtung nehmen sie zu.

Weichmacher haben in den meisten Fällen die Fähigkeit, Faserschädigungen bei Azetatseide zu hemmen. Besonders günstige Wirkung üben Gelatine und Marseiller Seife aus.

Aus dem Forschungsinstitut Prof. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Diskussion über die Elektronenmikroskopie der Zellulosefasern.

Entgegnung zu der Bemerkung von A. Frey-Wyssling in Bd. 100, Heft 2, Seite 304 (1942) dieser Zeitschrift.

Von W. Wergin.

(Eingegangen am 16. Juli 1942)

Herr A. Frey-Wyssling vertritt die Ansicht, daß die Sekundärwand pflanzlicher Zellen nicht aus individuellen Fibrillen aufgebaut ist, sondern daß der Zelluloseanteil der Sekundärwand aus einem „kohärenten submikroskopischen Mizellargerüst“[1]) besteht. Dieses Zellulosegerüst wird aus durchgehenden Molekülketten gebildet, die an den Stellen guter Parallelordnung zu kristallinen Zellulosebereichen zusammentreten, sich aber nicht auf die einzelnen Kristallite beschränken, sondern in die seitlich benachbarten Kristallbereiche übergehen und dadurch den Zusammenhalt des Gerüstes bedingen. Herr Frey-Wyssling hat wiederholt seine Ansicht über den submikroskopischen Aufbau der Zellwand durch die schematische Querschnittszeichnung, die er in Fig. 1 seiner Bemerkung zu meinem Referat bringt, und das Schema eines Längsschnittes[2]) demonstriert. Als Mikrofibrille bzw. Fibrille bezeichnet Herr Frey-Wyssling willkürlich herausgegriffene, längliche „Faserspaltstücke“[3]), die nicht in der Zellwand als individuelle Baueinheiten vorhanden sind. Um den Aufbau des von Herrn Frey-Wyssling angenommenen „submikroskopischen Balken- oder Mizellargerüstes“[4]), d. h. den Verlauf der fädigen Moleküle in den kristallinen und nichtkristallinen Bereichen des „Mizellargerüstes“ aber erkennen zu können, eignet sich besser die schematische Zeichnung Herrn Frey-Wysslings über die „geordneten Bereiche im Gelgerüst“[5]), die ich in Fig. 12 meines Vortrag-Referates[6]) mit Recht als Beispiel für die Auffassung Herrn Frey-Wysslings über den Aufbau der geordneten Gitterbereiche in der Zellwand bringen konnte, weil Herr Frey-Wyssling den Zelluloseanteil der Zellwand direkt als „mizellar gebautes Gel“[7]) bezeichnet. Ich habe an diesem Schema nicht „die geringe Ordnung der Molekülketten“, wie Herr Frey-Wyssling mir vorwirft, oder die Größe der kristallinen Bereiche, sondern den von Herrn Frey-Wyssling angenommenen Verlauf der Moleküle kritisiert, der zu einem kohärenten Gerüst führt. Aus einem derartigen retikularen System[8]) kann man nur fibrillenähnliche Bruchstücke mit unregelmäßiger, gezackter Oberfläche erwarten, die Herr Frey-Wyssling auch in entsprechender Weise in Fig. 2d Naturwiss. **28**, 386 (1940) dargestellt hat. Das Entstehen von Fibrillenbündeln mit glatter Oberfläche, die ich im elektronenmikroskopischen Bild beobachten und mikrophotographisch belegen konnte, ist meines Erachtens aus einem retikularen System nicht möglich. Die bisher gewonnenen lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen haben mich zu der Überzeugung geführt, daß zumindest die Fibrillenbündel in ihrer Oberfläche gut definierte Baueinheiten der Zellwand und nicht, wie Herr Frey-Wyssling annimmt, „Bruchstücke eines kohärenten submikroskopischen Mizellargerüstes“[9]) sind.

Ein experimenteller Beweis für die Anastomosierung der Fibrillenbündel in nativem Zustand der Zellwand ist die von Herrn Frey-Wyssling erwähnte Abbildung von Bailey und Kerr[10]) einer längsgeschnittenen, durch 72proz. Schwefelsäure gequollenen, gefärbten Holzzellwand meines Erachtens nicht, da die Längsorientierung durch die Quellung bereits etwas verzerrt worden ist, wie Bailey und Kerr selbst berichten. Wieweit die Verzerrung fortgeschritten ist, d. h. wie gut vorher die Orientierung war, ist nachträglich nicht mehr festzustellen.

Ferner kann das derzeitige Fehlen einer mit voller Sicherheit erfolgten Längsmessung der Fibrillenbündel und Grundfibrillenabschnitte nicht als Beweis für das Vorliegen eines retikularen Systems angesehen werden. Die experimentellen und methodischen Schwierigkeiten, die mit diesen Untersuchungen verbunden sind, sind heute im Anfang der Elektronenmikroskopie noch

[1]) A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 386 (1940).
[2]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 272 (1936).
[3]) A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 386 (1940), Fig. 2d.
[4]) A. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **85**, 153 (1938).
[5]) A. Frey-Wyssling, Submikroskop. Morphologie (Berlin 1938), S. 79.
[6]) W. Wergin, Kolloid-Z. **98**, 138 (1942).
[7]) A. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **85**, 155 (1938).
[8]) A. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **85**, 148 (1938).
[9]) A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 386 (1940).
[10]) I. W. Bailey und Th. Kerr, J. Arnold Arboretum **16**, 273 (1935), Tafel 144, Fig. 12.

sehr groß und nicht restlos überwunden. Ebenso kann auch nicht gefordert werden, daß auf jedem elektronenmikroskopischen Bild alle Einzelheiten im Aufbau des Präparates deutlich in Erscheinung treten. Durch Verbesserung der Untersuchungsmethoden und tieferes Eindringen in den Feinbau der Zellwand mit Hilfe der Elektronenmikroskopie, womit wir beschäftigt sind, hoffen wir, eindeutige Entscheidungen in den zur Zeit noch umstrittenen Fragen herbeiführen zu können.

Referate.

III. Kolloidforschung.

v. Békésy, Nikolaus-Budapest, **Über eine zerlegbare Küvette zur chromatographischen Adsorption.** (Biochem. Z. **312**, 100, 1942.)

Durch Verwendung einer aus 2 Glasplatten mit Korkstreifendichtung bestehenden und mit geeigneter Klemmvorrichtung zusammengehaltenen Küvette lassen sich die durch Entlanglaufen des Lösungsmittels verursachten „Verborgenen Schichten" auf Adsorptionssäulen, die besonders durch die bisher benutzten langen Glasrohre begünstigt wurden, vermeiden. Außerdem wird durch die leicht auseinandernehmbare Küvette das Entnehmen des Adsorptionsmittels erleichtert. Sch.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Maricq, L., und F. Rochat-Brüssel, **Die toxikologische Analyse durch Elektrodialyse, I.** (Bull. Soc. Chim. Belg. **49**, 245, 1940.)

Durch Elektrodialyse lassen sich aus Leberbrei u. dgl. Alkaloide, Barbitursäurederivate und As_2O_3 annähernd quantitativ abscheiden. Nach der Vorgängerschaft insbesondere von Fabre wurde zunächst in dessen Anordnung gearbeitet, die nach Art des Elektrodialysators von Reiner und in Anlehnung an den Dialyse-Apparat von Brintzinger (nicht genannt) zwei konzentrische Glaszylinder mit aufgespannten Cellophanmembranen enthält. Die Anode taucht dabei in den unten befindlichen Raum größten Querschnittes, was sicher zur Aufrechterhaltung konstanten p_H's günstig ist, vgl. entprechend frühere Arbeiten von Reiner und von Kratz (Anm. d. Ref.). Mit Strychninsulfat, Diäthylbarbitursäure und As_2O_3 erzielte man Ausbeuten in der Größenordnung von 90 Proz. Bei den meist in diesem Apparat gebrauchten Stromstärken von 0,10—0,15 Ampere ließ sich aber Kokain nicht isolieren, sondern erst bei untragbar langsam wirkenden Strömen von 1 Milliampere. — Um hier weiter zu kommen, wurde ein Mehrzellenapparat gebaut aus 4 hintereinander geschalteten Zylindern von 50 mm Durchmesser bei 125 mm Länge (Fig. 1). Kathoden- bzw. Anodenkammer sind mit A bzw. C bezeichnet. Das Untersuchungsmaterial ist im Abteil B. In der Vorkammer Ic ist das Wasser mit Äther über- oder mit $CHCl_3$ oder CCl_4 unterschichtet. Die kathodisch wandernden Alkaloide werden durch die Wirkung des rasch laufenden Witt'schen Rührers in Ic in das Lösungsmittel hineingetrieben und der Einwirkung des in der wässerigen Schicht verlaufenden elektrischen Spannungsgefälles entzogen. Es gelingt so die praktisch vollständige Erfassung des

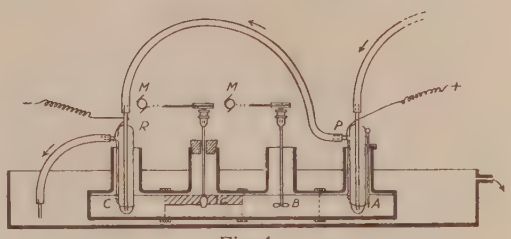


Fig. 1

Alkaloids auch im Falle von Kokain. (Interessant ist die Spülwasserschaltung, indem dieses nacheinander Anoden- und Kathodenraum durchfließt.) — Eine ähnliche Anordnung mit nur 3 Zellen genügt für die Isolierung toxischer Anionen, z. B. der Barbitursäurederivate, wobei es wegen des fehlenden Angriffs derselben durch naszierenden Wasserstoff möglich ist, das Untersuchungsmaterial unmittelbar in den Kathodenraum einzubringen. Die Mittelzelle ist wieder mit dem Witt'schen Rührer und einer Schicht Lösungsmittel ausgerüstet, und die Anionen werden auf dem Wege zur Anodenzelle herausgefangen. Auch hier ist eine über 90proz. Anreicherung völlig reiner Barbitursäurederivate möglich, die im Gegensatz zu den eingangs geschilderten Versuchen mit der Fabreschen Apparatur in ganz farblosem und reinem Zustande aus dem Lösungsmittel gewinnbar sind. (Es frägt sich, warum es erforderlich ist, für die hier geschilderten Fälle überhaupt die Elektrodialyse in Anwendung zu bringen, und warum man nicht direkt das Untersuchungsmaterial in dem richtigen p_H-Bereich der Perforation unterwirft. — Ref.) Pr.

Gerdien, H. F.-Berlin, **Über die Strömungswiderstände poröser keramischer Werkstoffe.** (Akustische Z. **6**, 329, 1941.)

An Filterplatten der Schumacher'schen Fabrik in Bietigheim und des Jenaer Glaswerks Schott & Gen. wurde festgestellt, daß für geringe Geschwindigkeiten des Luftdurchtritts das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz gültig ist. Der spezifische Strömungswiderstand verläuft angenähert proportional dem reziproken Quadrat der Porengröße. Die Porosität der Glasfilter ist etwas geringer als diejenige der Bietigheimer Filtersteine. Die wirkliche Porenlänge dürfte etwa das 1,7fache der Dicke des Filters betragen. Diese Messungen bilden den Ausgangspunkt für Untersuchungen über den Wandwiderstand und die Schallschluckfähigkeit poröser Stoffe. Genauere Werte für das Verhältnis l/d, also Kapillarenlänge : Filterstärke, müssen noch ermittelt werden. Pr.

Schorning, P.-Schwarza, **Verwendung von neuartigen gläsernen Druckgefäßen (Autoklaven) aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium.** (Chem. Technik **15**, 46, 1942.)

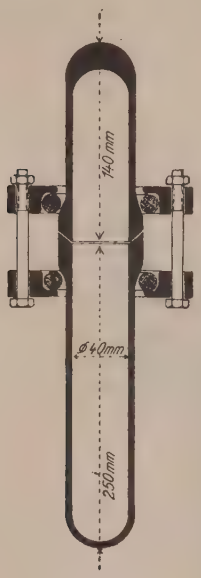


Fig. 1. Gläserner Autoklav (schematisch).

Aus technischen Kugelflanschen aus Glas mit Halterung durch eiserne Doppelschellen werden zweckdienliche Autoklaven von 50 mm Innendurchmesser zusammengestellt, Nutzraum etwa 200 ccm, die für Aufschlüsse von Holz usw. bis zu 150° (15 Atm.) sich als gut brauchbar erwiesen haben. Pr.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Regener, E.-Friedrichshafen, Baden, **Versuche über die Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen.** (Schr. Dtsch. Akad. Luftfahrtforschg **37**, 17, 1941.)

Man hatte unterschieden zwischen Kondensationskernen, die zu Wassertröpfchen führen, und Sublimationskernen, an denen der Wasserdampf der Luft unmittelbar zu Eis sublimiert. Zu letzteren rechnete A. Wegener (1911), dem sich W. Findeisen (1938) anschloß, kleine Quarzteilchen, weil sie die gleiche Kristallform wie Eis haben. Dieser Ansicht stand die Stufenregel von W. Ostwald gegenüber, nach welcher ein bei tiefer Temperatur übersättigter Wasserdampf immer zuerst das energiereichere, labile, unterkühlte Wasser kondensieren soll, aus dem erst dann das energieärmere Eis werde. M. Volmer hat das in seiner „Kinetik der Phasenbildung" (Dresden 1939) genauer formuliert.

Regener hatte bei seinen Laboratoriumsversuchen zur Entscheidung für die eine oder andere Auffassung ziemliche Schwierigkeiten zu überwinden. Es gelang zwar, Luft durch das Bakterienfilter B von Schott kernfrei zu machen. Aber es mußte durch langsamen Luftstrom vermieden werden, daß die sich beim Abkühlen der Expansionskammer an ihren Wänden und den Zuleitungsröhren gebildeten Eisnadeln nicht abgerissen wurden. In einigen Fällen, in welchen unmittelbare Eisbildung im Luftraum eintrat, ist er trotz aller Vorsicht noch nicht sicher, daß solch ein Abreißen doch stattgefunden hat. Eins der wesentlichsten Ergebnisse der Versuche mit Quarzstaub spricht aber gegen Wegener's Anschauung.

Bei einem Expansionsgrad 1,3, dem mehr als 5fache Übersättigung des Wasserdampfs in der Luft entspricht, kommt es bei Temperatur bis hinunter zu —50° C immer zuerst zur Tröpfchenbildung. Bei einer Expansion 1,5 kommt es im Tröpfchennebel zu einzelnen größeren Eiskriställchen. Hier äußert er den obigen Verdacht. Bei Expansionen 1,6 bis 1,8 entsteht ein durch sein Flimmern gekennzeichneter feiner weißlicher Eisnebel. Diese Eisteilchen wachsen dann. — Die Versuche mit unfiltrierter Luft unterscheiden sich fast nur dadurch hiervon, daß schon bei viel geringeren Expansionen einige Tröpfchen auftreten.

Bei den jetzigen Versuchsbedingungen halten sich die unterkühlten Wassertröpfchen meist nur 2 bis 3 Minuten, weil sie zu der größeren Wasser- oder Eisoberfläche auf der Wandung überdestillieren. Deshalb waren Beobachtungen über das Gefrieren der Wassertröpfchen erschwert.

Regener hält es für möglich, daß in den oberen Teilen der freien Atmosphäre immer Eisteilchen vorhanden sind.

[Die Frage, ob hier auch die metastabile Grenze von W. Ostwald in Betracht komme, wird auch von Regener nicht berührt. Danach könnte es bei einem ganz bestimmten Grad der Unterkühlung doch zu unmittelbarer Eisbildung kommen. Ref.] R. E. Lg.

v. Tschermak-Seysenegg-Prag, **Zur Demonstration der Kristallisationsströme.** (Mikrochemie **29**, 160, 1941.)

Zur Ableitung dieser Ströme mit Platinelektroden eignet sich besonders eine übersättigte Lösung von Natriumazetat-Trihydrat. Diese befindet sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Die zur Kristallisation notwendige Impfung durch das Glas hindurch erfolgt durch lokales Ausfrieren.

Zwei Arten der Wasserbindung werden unterschieden bei Lösungen von Salzhydraten in Wasser: 1. Intermolekulares Lösungs-, Adhäsions- oder Solvatwasser. 2. Intramolekulares Kristall- oder Konstitutionswasser. Die Entziehung des ersteren schafft Infektionsmöglichkeit. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Caspersson, T.-Stockholm, H. Landström-Hydén und L. Aquilonius, **Zytoplasmanukleotide in Eiweiß produzierenden Drüsenzellen.** (Chromosa **2**, 111, 1941.)

Durch Messung des UV-Absorptionsspektrums wird in Bauchspeichel- und andern serösen Drüsenzellen im Zytoplasma eine hohe Konzentration der Pentonukleinsäuren nachgewiesen (während Desoxypentosenukleinsäuren streng an gentragende Chromosomelemente gebunden sind). Geschlossen wird auf eine spezielle Funktion der zytoplasmatischen Nukleotide bei der Eiweißbildung. —r.

Rouschal, P.-Hannover, **Beiträge zum Wasserhaushalt von Gramineen und Cyperaceen I.** (Planta 32, 66, 1941.)

Am Transport fluoreszierender Farbstoffe in abgeschnittenen Blättern werden unter den Längsbündeln fernleitende mit weiten Gefäßen und Kurzstreckenleiter mit engeren Leitungsröhren unterschieden. In wachsenden Partien der Bündel, aber auch jungen Blättern im Vergleich zu ausgewachsenen, ist der Transport gehemmt; sicher wird die Verdunstung durch das Sättigungsdefizit junger Blätter begrenzt. Angestellte Berechnungen zeigen, daß die Verzögerung des Farbstoffanstieges in wachsenden Teilen der Blätter nicht allein mittels des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes [das nur für glattwandige Kapillaren gilt!] erklärt werden kann. Das Verhältnis von Leit- zu verdunstender Fläche ist bei den untersuchten Gräsern und Sauergräsern auffallend hoch. Weitere, wegen fehlender Kenntnis der wirksamen Potentialdifferenzen erschwerte Berechnungen lassen erkennen, daß bei maximaler Verdunstung die unter natürlichen Freilandbedingungen von den Blättern abgegebene Wassermenge durch erwachsene Blätter leicht zugeleitet wird, die Hemmung der Wasserleitung durch wachsende Blätter aber auch eine solche der Verdunstung hervorrufen kann. —r.

Montfort, C.-Halle/Saale, **Die Ausnützung grünen Lichtes bei braunen Zellen im Hinblick auf Energiegewinn durch den Fucoxanthin-Eiweißkomplex.** (Planta 32, 118, 1941.)

In rotem und grünem Licht gleicher Energie verhält sich die Assimilation von Ulva wie 100:97, von Laminaria wie 100:160. Nicht näher detaillierte Absorptionsberechnungen ergeben bei Laminaria einen viel geringeren als den gefundenen Nutzeffekt des Grün, woraus geschlossen wird, daß die durch Fucoxanthin absorbierte Strahlung gleichfalls verwertet werden kann. —r.

Montfort, C.-Halle/Saale, **Lichtlähmung und Lichtbleichung bei Wasserpflanzen.** (Planta 32, 121, 1941.)

Die nach der Winkler'schen Methode gemessene CO_2-Assimilation ergibt für Arten von Potamogeton, Aponogeton und besonders Ottelia in starkem Sonnenlicht eine als Inaktivierung der Photosynthese aufgefaßte starke Depression der O_2-Bildung; die Wirkung kann nicht auf Gessner's Stagnationseffekt und nicht auf photooxydativer Blattgrünzerstörung beruhen. Nach Versuchen unter Uviolglas und unter Quarz scheint der UV.-Gehalt der Strahlung die Ursache zu sein, dessen Wirkung als primäre photochemische Lähmung aufgefaßt wird, welche durch veränderte Architektur gewisser Eiweißkomplexe inner- oder außerhalb der Blattgrüngrana hervorgerufen werden soll. —r.

Bogen, H.J., **Untersuchungen über den Quellungseffekt permeierender Anelektrolyte, II. Ionenwirkung auf die Permeabilität von Gentiana cruciata.** (Planta 32, 150, 1941.)

Wie bei Rhoeo discolor, welche Glyzerin fünfmal schneller als Harnstoff aufnimmt (Glyzerintyp), werden jetzt bei Gentiana cruciata die Permeabilitätsänderungen jener beiden Stoffe unter Einfluß von verschiedenen Neutralsalzkonzentrationen untersucht (plasmometrische Methode unter Vorplasmolyse mit Rohrzuckerlösung). Bei hohen Kationenkonzentrationen (m/10) wird die Aufnahme beider gleichartig verändert und folgt die Permeabilitätsherabsetzung der Adsorptionsreihe der Kationen; bei schwächeren Konzentrationen (m/100, m/1000) treten gegensinnige Beeinflussung der Permeabilität beider auf. Neben Quellungsbeeinträchtigungen sollen hierbei sekundäre Wirkungen des Harnstoffes und Glyzerins auf ihren eigenen Durchtritt mitwirken. Der Einfluß von NO_3', Cl' und SO_4'' auf die Permeabilität von Harnstoff folgt der Adsorptionsreihe, von Glyzerin bleibt aus (sekundäre Wirkungen des Harnstoffs in Korrelation mit Quellungseinflüssen der Anionen?). Die „Sekundärwirkungen" sind a) für Kat- und Anionen hoher Konzentration bemerkbar und betreffen dann Adsorptionsreihen an heteropolare Kohäsionsbindungen; b) auch in niedrigeren Konzentrationen bemerkbar, ohne daß bislang Beziehungen zu den Quellungsprozessen geklärt worden wären; c) C_H-empfindlich, aber von Kationen nicht beeinflußbar und beruhen auf Adsorptionswirkungen an heteropolaren Valenzbindungen. Die Verschiedenheit der Sekundärwirkungen bei den einzelnen Objekten erlaubt die Erklärung von Abweichungen vom Ultrafilterprinzip bei der relativen Permeation des untersuchten Stoffpaares: bei Rhoeo mag Adsorption eines der beiden Anelektrolyte oder beider an heteropolare Kohäsionsbindungen, bei Gentiana an heteropolare Valenzbindungen vorliegen. Wenn es berechtigt ist, bei Einwirkung hoher Konzentrationen aus der Übereinstimmung der Permeabilitätsreihen von Harnstoff bei Rhoeo und von beiden Anelektrolyten bei Gentiana auf teilweise Strukturgleichheit der protoplasmatischen Grenzschichten zu schließen, so werden spezifisch-plasmatische Eigenschaften und Unterschiede allein durch Permeabilitätsdifferenzen nicht ausreichend gekennzeichnet. —r.

Ullrich, H.-Müncheberg, und A. Mäde, **Studien über die Ursache der Frostresistenz, II. Untersuchungen über den Temperaturverlauf beim Gefrieren von Blättern und Vergleichsobjekten.** (Planta 31, 251, 1941.)

Die Versuche mit Blättern von Plectranthus und Blattmodellen aus feuchtem Fließpapier oder feuchten Gelatineschichten, angestellt mit Widerstandsthermometer in Registrierschaltung auf Mehrfarbenschreiber, zeigen wesentliche Unterkühlungstemperaturen nur im normalturgeszenten oder gewelkten Blatt bei stiller Kühlung. Infiltrierte Blätter ähneln den Modellen und Preßsäften der Blätter, nur daß bei den beiden letzten in der Auftauphase an der Oberfläche die Verdunstungskälte von Einfluß ist, während nach den Oberflächentemperaturkurven das gewöhnliche Blatt sich durch den Luftgehalt der Zwischenzellräume als heterogen erweist. Bei der Frostresistenz von Blättern kann der Unterkühlungseffekt bei Einfluß von Früh- und Spätfrösten bedeutungsvoll werden. —r.

Goreczky, L., und F. Héthelyi-Budapest, **Über den kolloid-osmotischen Druck des Depotserums der Milz.** (Biochem. Z. 311, 15, 1942.)

Der mit Hilfe des Krogh-II-Apparates bestimmte kolloidosmotische Druck ist im Depotserum der Milz etwa 40 mm H_2O höher als im peripheren Serum. Als Ursache kommen die Albumine in Frage, die im Innenserum der Milz erhöht sind. Die Berechnung des

kolloidosmotischen Serum-Druckes aus Gesamteiweiß (C) und Albumingehalt (A) nach der Formel von Podhradszky

$$KOD = C\ (21{,}1 + 5{,}2\ .\ A)$$

führt jedoch nicht zu genauen Absolutwerten, sondern zu Verhältniszahlen, die etwas kleiner sind als die experimentell gefundenen. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen die bekannte physiologische Funktion der Milz, durch Entleerung ihres Depotserums Plasmaverdünnungen zu kompensieren. Schr.

Illényi, A.-Budapest, **Die Wirkung von Paraaminobenzolsulfamid auf den Bakterienstoffwechsel.** (Biochem. Z. **311**, 19, 1942.)

Durch Stoffwechseluntersuchungen mit dem Apparat von Illényi (Biochem. Z. **295**, 117, 1937) wird der Nachweis erbracht, daß der O_2-Verbrauch des B. Prodigiosus und Staphylococcus während 24 Stunden durch einen Zusatz von 0,1 Proz. Paraaminobenzolsulfamid zum Nährboden, je nach der Zusammensetzung desselben, mehr oder weniger stark herabgesetzt wird. Bei gewöhnlichem Agar beträgt die Stoffwechselverminderung — eine anfängliche Entwicklungshemmung beeinträchtigt das 24-Stundenergebnis nicht —, die der B. Prodigiosus durch 0,1 Proz. Sulfonamid erleidet 63 Proz., bei Pferdeblutagar dagegen 235 Proz. Sch.

Illényi, A.-Budapest, **Über die antagonistische Wirkung von Paraaminobenzolsulfamid und Xylose auf Grund von Bakterienstoffwechselexperimenten.** (Biochem. Z. **311**, 24, 1942.)

Die durch 0,1 Proz. Paraaminobenzolsulfamid bei B. Prodigiosus und Streptokokken hervorgerufene Stoffwechselverminderung wird durch Xylose antagonistisch beeinflußt. Gleichzeitig wird auch die entwicklungshemmende Wirkung des Sulfonamids durch Xylose aufgehoben. Da sich der beobachtete Antagonismus auch auf den Vitamin C-Gehalt der Kulturflüssigkeiten auswirkt, kann angenommen werden, daß die unter der Einwirkung von Sulfamidpräparaten gewachsenen Bakterien sich durch eine allgemein verminderte biologische Aktivität auszeichnen, derzufolge sie den Abwehrkräften des befallenen Organismus leicht erliegen. Sch.

Pfankuch, E., und G. A. Kausche-Dahlem, **Über die Wirkung oberflächenaktiver Verbindungen auf Virusproteine I.** (Biochem. Z. **311**, 72, 1942.)

Virusproteine (Tabakmosaik-Virus, X-Virus der Kartoffel) werden von um so kleineren Konzentrationen von Invertseifen (vgl. R. Kuhn und Bielig: Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1080, 1940) gefällt, je länger deren Paraffinalkylketten sind und je niedriger ihre Leitfähigkeit ist. Die Fällung beruht auf Salzbildung. Sie kann leicht durch Waschen mit Wasser oder geeigneten Pufferlösungen rückgängig gemacht werden, wobei die ursprünglichen physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften des Virusproteins wieder in Erscheinung treten. Eingeleitet wird die Fällung durch eine von einer Inaktivierung der Virusmoleküle begleiteten Aggregation, die sich sehr genau auf nephelometrischem Wege verfolgen läßt, so daß das Virus in Gegenwart von Invertseifen bestimmter Konzentration durch Trübungsmessungen bestimmt werden kann. Die virusinaktivierende und aggregierende Wirkung der Invertseifen läuft mit deren Oberflächenspannung nicht parallel.

Auch niedermolekulare Proteine werden durch Invertseifen aggregiert. Ihre Fällung erfolgt etwa bei denselben Konzentrationen wie bei Virusproteinen, jedoch gehen die untersuchten Albumine bei hohen Invertseifenkonzentrationen unter Umladung in Lösung. Sch.

Bayerle, H., und R. Rieffert-München, **Zur Frage der Trennung des die l- und d, l-Peptidspaltung bewirkenden Enzyms.** (Biochem. Z. **311**, 73, 1942.)

Verf. weisen nach, daß aus normalen Nieren von Kaninchen bei 0° bereitete Glyzerinextrakte nach Zusatz von Mn^{++} d-Leuzylglyzin zu spalten vermögen, so daß die Befähigung zur d-Peptidspaltung nicht auf Krebszellen beschränkt werden kann, wie es die Ansicht mancher Autoren (E. Waldschmidt-Leitz, H. Herken und H. Erxleben) ist. Wird die Niere vor der Extraktion 48 Stunden im Brutschrank autolysiert, so verschwindet die nur bei anwesendem Mn^{++} stattfindende d-Peptidspaltung, während die Spaltung des d, l-Peptids erhalten bleibt. Andererseits wird die d-Peptidasewirksamkeit beim Gewebstod der Niere intra vitam infolge einer während 96 Stunden durchgeführten Arterienunterbindung nicht beeinträchtigt. Die Autoren vermuten daher, daß die d-Dipeptidase „jener unbekannte Faktor, der in Verbindung mit Mn ein d-Peptid zu spalten vermag", sehr viel empfindlicher ist als die d, l-Peptidase und daher schon durch das schwach saure p_H bei der Autolyse zerstört wird, während die schwach alkalische Reaktion bei der Infarzierung des Organs nicht schädlich ist. Sch.

Lajos, S.-Zzeged, **Zum Wirkungsmechanismus der Sulfanilamid-Derivate (Sulfapyridin).** (Biochem. Z. **311**, 92, 1942.)

Atmungsversuche mit Pneumokokken der Typen I, II, III und VIII im Warburg-Barcroft'schen Apparat ergeben, daß die O_2-Aufnahme in Gegenwart von Glukose durch Sulfapyridin stets vermindert wird. In Gegenwart von Milchsäure ist unabhängig von der sonstigen Zusammensetzung des Substrats bei Typ VII regelmäßig die stärkste Atmungssenkung zu verzeichnen. Aber auch der Typ I reagiert stark auf Sulfapyridin, während der Typ III am schwächsten anspricht. Der Mechanismus der durch Sulfapyridin ausgelösten Hemmung der Oxydationsvorgänge, die von Vitamin B_2, Vitamin C, Glutathion und Zystein nicht beeinflußt werden, ist ungeklärt. Die antagonistischen Beziehungen der Sulfanamide zur p-Aminobenzoesäure (Wood, Selbie, Kimmig, Kuhn) waren dem Autor nicht bekannt.

Die Herabsetzung der Pneumokokkenatmung durch Sulfapyridin tritt auch dann zutage, wenn das beim Wachstum entstehende keimfeindliche H_2O_2 durch Zusatz von Katalase oder Brenztraubensäure zum Glukosemedium entfernt und hierdurch der O_2-Verbrauch vervielfacht wird. Dagegen bewirkt ein Zusatz des ebenfalls die Atmung der Pneumokokken in Glukoselösung stark erhöhenden Blutserums gesunder Personen eine etwas geringere Senkung der Atmungsgröße durch Sulfapyridin. Das Serum von mit Sulfapyridin behandelten Pneumoniekranken ergibt eine gegenüber dem von Gesunden etwas herabgesetzte Atmung, die aber nach Beendigung der Sulfapyridinbehandlung wieder normal wird, so daß ein Einfluß des Sulfapyridins im Blutserum sich zwar auf die Atmung der Pneumokokken, nicht aber auf die Bildung von Antikörpern erstreckt. Sch.

Benthaus, J.-Bonn, **Über den Einfluß hoher komprimierender Drucke auf die Wirkung von Verdauungsfermenten.** (Biochem. Z. **311**, 108, 1942.)

Während Macheboeuf und Mitarbeiter (C. R. Acad. Sci. **195**, 1431, 1932; **196**, 1540, 1933) die Fermentwirksamkeit durch Drucke von 6000 bis 8000 Atm. beeinträchtigt und durch solche von 10000—13000 zerstört fanden, zeigen die vom Verf. untersuchten Diastasepräparate in Versuchsansätzen unter Paraffinöl bei gleichzeitig anwesendem Substrat unter Drucken von 500—1500 Atm. eine merkliche Aktivitätszunahme. Dagegen erleidet die Tributyrinspaltung einer Pankreasonlösung und ebenso die Eiweißverdauung von Pepsin und Pankreasproteinase bei entsprechender Kompression, bei der mit einer höchstens 2° betragenden Temperaturerhöhung zu rechnen ist, eine Verlangsamung. Nach Druckablaß kehrt die normale Aktivität der Fermente zurück. Sch.

Modern, F., und Guillermo Ruff-Buenos Aires, **Peptische Proteolyse der Eiweißfraktionen antidiphtherischer und normaler Sera.** (Biochem. Z. **311**, 188, 1942.)

Als Fortsetzung ihrer Arbeiten über die Reinigung von Antitoxinen untersuchen Verff. die Einwirkung von Pepsin bei p_H 4 auf die mit Na_2SO_4 aus Diphtherieseren und Normalseren vom Pferd isolierten und mit 2,5 Proz. Trikresol versetzten Gesamtglobulin-, Euglobulin-, Pseudoglobulin- und Albuminfraktionen und finden die Menge des fällbaren (Trichloressigsäure, Hitze) und nicht ultrafiltrierbaren N im besonders gereinigten Verdauungsrückstand bei den Normalseren geringer als bei den Antiseren. Bei Anwendung der Methode von Pope (kurze Proteolyse und Thermokoagulation bei 60°) wird stets weniger ausfällbares Eiweiß zurückerhalten als bei der von Parfentjev (lange Proteolyse und Adsorption an Kalziumphosphatgel). Im ersten Falle beträgt der erzielbare Antitoxin-Reinigungsgrad bei der Euglobulinfraktion das 6fache, der Pseudoglobulinfraktion das 3fache und der Gesamtglobulinfraktion das 4,2-fache (Antitoxinverluste nicht angegeben). Das zweite Verfahren arbeitet mit geringeren Totalverlusten (34—60 Proz.) an Antitoxin und erreicht bei den 3 antitoxinführenden Globulinfraktionen Reinheitssteigerungen um das 2—3fache. Die Proteolyse der Pseudoglobuline führt zu den reinsten Präparaten mit 42000 bis 51000 Å pro 1 g Eiweiß, so daß sich hier bei Bezug auf das Ausgangsserum mit 11000 Å pro 1 g Eiweiß eine 4—5fache Reinigung ergibt. Die Albuminfraktion erweist sich bei Normal- und Diphtherieserum als so weitgehend gespalten, daß sie ein eiweißdichtes Ultrafilter praktisch vollständig passiert. Es ist daher nicht verständlich, wenn die Autoren den in den Filtraten der Proteolyse-Ansätze gefundenen Gesamt-N auf Eiweiß umrechnen, das gefundene Defizit als „Verminderung der Eiweißkonzentration" buchen und aus den erhaltenen Prozentzahlen glauben folgern zu können, daß „das Albumin der Proteolyse den stärksten Widerstand entgegensetzt". Sch.

Modern, F., und Guillermo Ruff-Buenos Aires, **Die Elektrodialyse proteolysierter Sera und ihrer Proteinfraktionen.** (Biochem. Z. **311**, 196, 1942.)

Während bei nativen Antidiphtherieseren 95 Proz. des Gesamt-N durch Trichloressigsäure oder Hitze fällbar sind, werden in den nach vorstehend (Biochem. Z. **311**, 188, 1942) beschriebenen Methoden durch Pepsin bei p_H 4 verdauten Seren nur noch 20 bis 30 Proz. hitzekoagulierbare oder trichloressigsäurefällbare Serumproteine gefunden (Fällungsoptimum p_H 4,5). Nach Pepsinproteolyse tritt auch die bei Nativseren zu beobachtende starke Eiweißausfällung während der Elektrodialyse nicht auf, durch die sonst 60 Proz. der vorhandenen Antitoxine mit ausgeschieden werden. Wird die Elektrodialyse etwa 9 Stunden lang mit 220 Volt durchgeführt, so wandern nicht koagulierbare N-Verbindungen, im ganzen 50 Proz. des ursprünglichen Gesamt-N, in die Seitenräume ab. Es kommt jedoch nicht zu einer Verminderung des Antitoxins, das an die hitzekoagulierbare Fraktion gebunden ist, die mengenmäßig mit dem durch Trichloressigsäure oder durch 22proz. Na_2SO_4 fällbaren Anteil übereinstimmt. Ebenso wie das Gesamtserum verhalten sich auch antitoxinführende proteolysierte Eu- und Pseudoglobuline, wenn sie der Elektrodialyse unterworfen werden. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Drotschmann, C.-Berlin, **Der heutige Stand des Luftsauerstoffverfahrens für die Erzeugung von elektrischem Strom.** (Chemiker-Ztg. **65**, 430, 1941.)

Bei der Aktivkohle, die als Depolarisator dient, ist die katalytische Leistung von Bedeutung. Man mißt sie durch Beobachtung der katalytischen Beschleunigung der Bildung von HBr aus $Br_2 + H_2$ oder durch Aufnahme der Zeit-Temperaturkurve bei der Zersetzung von H_2O_2. Daneben sind die Korngröße und die Gleichmäßigkeit des Korns wesentlich. Zu grobes Korn ergibt zu geringe Kontaktflächen und dadurch schlechtes Arbeiten. Unerforscht sind daneben noch folgende Einflüsse: Adsorptionsfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Grad der Kapillarkondensation und der Wasserabstoßung der verschiedenen Aktivkohlesorten. Kurze Entladungszeiten sind für die gute Ausnutzung der Luftsauerstoffelemente von größtem Vorteil. Besondere Kleinstromlampen erhöhen weiterhin deren Lebensdauer sehr. Nasse Luftsauerstoffelemente mit unverdicktem Elektrolyten lassen eine viermalige Erneuerung der Zinkelektrode und des Elektrolyten zu, ehe die Aktivkohle erschöpft ist. Auf Grund neuer Versuche wird mitgeteilt, daß unter günstigster Anordnung der Depolarisationsmasse eine Stromausbeute von 1,2 Amperestunden pro Gramm Depolarisationsmasse zu erwarten ist. Die Materialausnutzung ist damit günstiger als bei Braunstein. Das Luftsauerstoffelement ist jetzt auch gut brauchbar zur Verwendung als Anodenbatterie. Ein neuer Elementtypus ist in Entwicklung begriffen, die Plattenzelle. Dadurch, daß sich die beiden Elektroden in Plattenform gegenüberstehen, kann die Dicke der Depolarisationsschicht auf wenige Millimeter herabgesetzt werden. Die Durchlüftung wird hierdurch beschleunigt und die Geschwindigkeit der Depolarisation erhöht. Die Zelle ist als bipolares Element ausgebildet. Die technische Herstellung solcher Zellen ist allerdings bisher schwierig. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Morse, R. S.-Rochester N.Y., **Die Molekular-Destillation polymerisierender trocknender Öle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **33**, 1039, 1941.)

Da in USA. bereits Erfahrungen über die technische Molekular-Destillation vorliegen, besteht durchaus auch schon die Möglichkeit ihrer Anwendung auf dem Gebiet der trocknenden Öle. Dazu sind aber Kleinversuche mannigfaltigster Art erforderlich, um die Arbeitsbedingungen und die erzielbaren Ergebnisse zu studieren. Die bisher durchgeführten Versuche beschäftigten sich mit einem technisch gewonnenen und polymerisierten Fischöl. Unter 10^{-3} mm Hg Vakuum wurden 10 Fraktionen Destillat abgezogen und jedesmal auch Proben der Rückstände bei den betreffenden Versuchsbedingungen entnommen. Die Destillate enthalten die unerwünschten Bestandteile. Je nach der Versuchstemperatur wurden durch die Destillation freie Fettsäuren, Sterine und Unverseifbares entfernt. Alle diese Stoffe verschlechtern die Trocknungseigenschaften der Filme, deren gute Beschaffenheit das Wesentliche bei trocknenden Ölen ist. Folgende Eigenschaften der Filme wurden messend verfolgt: Trocknungszeit, Filmhärte in Abhängigkeit davon, Zähigkeit der Rückstände, der Brechungsindex, die Jodzahlen und der Gehalt an freien Fettsäuren in Rückstand und Destillat, das mittlere Molekulargewicht und die Ultraviolett-Absorption im Rückstand. Schon nach Entfernung von 10 Proz. Destillat sind die filmbildenden Eigenschaften des Rückstandes in jeder Hinsicht ganz erheblich verbessert, und wenn man die Rückstände nach Abgang von 10 bzw. 30 Proz. Destillat in Standöl überführt, so ergeben sich noch erheblich verbesserte Trocknungseigenschaften. Stichversuche zeigten, daß auf gleichem Wege Vorteile auch bei anderen Standölen erreichbar sind, so bei solchen aus Oiticica, Rizinus und Walnuß, indem auch hier überall der Vorzug in der Abdestillation der nicht trocknenden Bestandteile zu erblicken ist. Pr.

n) Wasser.

Rumpelt, H.-Dresden, **Ein neuer Weg zur Beseitigung von Schälabwässern der Kartoffelverarbeitungsindustrie.** (Chem. Fabrik **14**, 359, 1941.)

Die Abwässer enthalten neben den Schalen Stärke und Eiweiß. Beim Stehen sinken die Schalen rasch ab, darauf eine Stärkeschicht. Das Eiweiß flockt erst langsam nach Kalkzusatz aus. Abwässer aus frischen Kartoffeln sind leichter zu behandeln als solche aus alten. Am besten gelingt die Verarbeitung der Abwässer, wenn die Kartoffeln, auch solche alter Ernte, nach dem amerikanischen Heißschälverfahren bearbeitet werden, d. h. die Kartoffeln verweilen während weniger Sekunden in einem Raum, der auf 500 bis 1000° erhitzt ist, wonach man die Schale einfach abspritzen kann. Am zweckmäßigsten verfährt man in allen Fällen so, daß man eine Vorklärung der Abwässer ohne Zusatz vornimmt, wobei die Schalen und ein großer Teil der Stärke ausfallen und dann erst fügt man Kalk zu, um das Eiweiß zu koagulieren. Die Klärzeit sinkt dann mit steigendem p_H, wobei der Schwellenwert bei 9 liegt. Ein Fließdiagramm für dieses patentierte Verfahren ist angegeben. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Rosendahl, F.-Schwarzheide, **Das „Benzorbon"-Verfahren zur Gewinnung von Rohbenzol aus dem Gas.** (Chem.-Ztg. **65**, 245, 1941.)

Genaue Beschreibung des Arbeitsganges unter Verwendung der speziellen mit $ZnCl_2$ präparierten Aktivkohle, die als „Benzorbon" bezeichnet wird. Das zu behandelnde Gas muß schwefelfrei sein, da H_2S unter katalytischer Einwirkung der Kohle zu S oxydiert werden und die Poren der Kohle verstopfen würde. Hat die Kohle genügend Benzol adsorbiert, so wird sie ausgedämpft, über einen Dampfsparapparat gelangt das Dampfgemisch zum Kühler und zum Abscheider. In einem besonderen Arbeitsgang kann man mit Benzorbon auch noch die geringe Benzolmenge wieder gewinnen, welche nach der Abscheidung in Wasser gelöst verbleibt. Das gewonnene Roh-, benzol ist in vielen Fällen ohne weiteres als Motorenbenzol verwendbar; genügt der Reinheitsgrad nicht, so erfolgt eine Aufbereitung durch Destillation oder in gewissen Fällen durch Behandlung mit $FeCl_3$, das als Polymerisationsbeschleuniger unerwünschte, stark riechende und gefärbte Bestandteile entfernt. Nach Zusatz von Inhibitor ist das nach dem Benzorbon-Verfahren gewonnene Benzol jahrelang haltbar. Pr.

Wachter, H.-Wetzlar, **Über die Adsorptionsfähigkeit von Kieselgelen für Wasserdampf (Trocknung in Vakuumgefäßen).** (Chem. Fabrik **14**, 376, 1941.)

Verschiedene Kieselgel-Sorten der I. G. und von Herrmann-Köln werden im Temperaturbereich 18,5 bis 29,5° bei Wasserdampfspannungen zwischen 3,6 und 30,9 Torr untersucht. Der quantitative Befund ergibt eine gute Übersicht für den damit Arbeitenden. Die Kurven für den Sättigungsverlauf liegen viel steiler bei den grob- als bei den engporigen Gelen und erweisen sich dort als erheblich stärker beeinflußt von der Temperatur. Engporige Sorten sind besonders brauchbar für die Trocknung strömender Gase. Grobporiges Gel zeigt erst bei höherer Beladung eine Sättigung.

In Vakuumapparaturen gelingt es mit Kieselgel nicht, den Wasserdampfdruck im günstigsten Fall unter einige Hundertstel Torr herabzusetzen. Bei Hochvakuumarbeiten ist man daher weiterhin auf die Verwendung von P_2O_5 als Trockenmittel angewiesen. Eine bessere Ausnützung desselben ist nach Rajewski möglich, wenn man es in eine Bimssteinschachtel einschließt. Pr.

q) Kunststoffe.

Nickerson, R. F., und C. B. Leape, **Pektinsäureverteilung in Baumwollfasern.** (Ind. Engng. Chem. **33**, 83, 1941.)

Baumwollfasern verschiedener Herkunft werden auf ihren Wachs- und Pektingehalt untersucht und eine lineare Beziehung zwischen diesem und der Länge aufgefunden. Hieraus wird geschlossen, daß sich die Pektinsäure, ebenso wie das Wachs auf der Oberfläche der Faser befindet. Zur Probe werden die gravimetrischen mit den aus CO_2-Bestimmungen erhaltenen Werten verglichen und eine gute Übereinstimmung aufgefunden. Ueberreiter.

McLoud, J. L., **Lacktrocknung durch ultrarotes Licht.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **33**, 225, 1941.)

Die Gründe, die zur Anwendung dieser Trocknungsart geführt haben, werden kurz erläutert. Die Öfen sind der Form des zu trocknenden Stückes angepaßt. Sie haben den Vorteil, daß sie nicht angeheizt werden müssen, da es sich um Strahlungswärme handelt und die Arbeiter in der Umgebung nicht durch übergroße Hitze zu belästigen. Wärmequellen sind Kohlefaden- oder Wolframlampen mit vergoldetem Reflektor. Es braucht eine Karosserie nur noch 7 Minuten Trocknungszeit, da durch die Strahlungswärme sich nicht nur die Oberfläche, sondern auch der Metallgrund erwärmt. Aus den beigegebenen Bildern ist der Bau der Trocknungsöfen gut zu entnehmen. Ueberreiter.

Saunders, S. G., **Farbrückgewinnung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **33**, 230, 1941.)

Es wird über die bei Chrysler gemachten Erfahrungen über die Rückgewinnung von verspritztem Lack berichtet. Die für die verschiedenen Kunstharzlacke dem Waschwasser zugesetzten Emulgatoren werden aufgezählt, z. B. für Alkydlacke „Bricate", auch wird die Gestaltung eines vorbildlichen Spritzraumes diskutiert. Durch die Anwendung dieser Erkenntnisse werden in den letzten 5 Jahren bei dieser Firma 1089530 Gallonen Farbe wiedergewonnen. Ueberreiter.

Wistring, R. J., **Ursachen von Lackfilmversagern.** (Ind. Engng. Chem. **33**, 234, 1941.)

Die verschiedenen Bewitterungsarten für Farbtäfelchen werden kurz besprochen und festgestellt, daß die besten Ergebnisse noch immer die natürliche Bewitterung liefert. Aber auch diese Ergebnisse schwanken, was durch den jahreszeitlichen Klimawechsel bedingt ist. Zur Ausschaltung dieser Einflüsse werden Tau-, Sonnenscheinzeit- und Energiemesser entwickelt, deren Bau erläutert wird. So können die Prüfzeiten in den verschiedenen Jahreszeiten zueinander in feste Beziehungen gesetzt werden. Besonders wird auf die stark schädigende Wirkung des Taus hingewiesen, die um ein vielfaches stärker als die des Regens ist. Ueberreiter.

McCortney, W. J., und J. V. Hendrick, **Kältewiderstand künstlichen Kautschuks.** (Ind. Engng. Chem. **33**, 579, 1941.)

Es wird eine U-förmige, nach auswärts gestülpte Kautschukplatte auf einen zu evakuierenden Topf gespannt. Das Vakuum, das bei einer bestimmten Temperatur aufgewandt werden muß, um die Folie nach innen klappen zu lassen, wird als Maß für die Kältebeständigkeit benutzt. Bei — 40° werden Thiokol und Neoprenmischungen gemessen und die erhaltenen Werte in einer Tabelle mit den Kältebeständigkeitswerten für Kautschuk verglichen. Ueberreiter.

Gloor, W. E., und C. B. Gilbert, **Weichmacher für Zelluloseesterkunstharze.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. A **33**, 597, 1941.)

Zelluloseazetat, -butyrat und ein Gemisch beider wird mit 20 verschiedenen Weichmachern versetzt und die physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Modul, Dehnbarkeit, gemessen. Weichmachende Ester mit einer C_2-Endgruppe mischen sich immer mit einer Azetylzellulose mit 53 Proz. Azetylgehalt. Bei einer C_3-Endgruppe sind sie noch manchmal, mit einer C_4-Endgruppe jedoch nicht mehr mit der Zellulose mischbar. Bei der Diskussion der Ergebnisse zeigt sich eine deutliche Strukturbedingtheit der weichmachenden Eigenschaften von der Molekelkonstitution. Ueberreiter.

Johnson, J. B., **Kunstharze im Flugzeugbau.** (Modern Plastics **19**, 179, 1941.)

Zunächst wird in einer Tabelle die an die verschiedenen für den Flugzeugbau zu verwendenden Kunstharze zu stellenden Mindestanforderungen bekanntgegeben. In Diagrammen werden die Zug-Dehnungskurven von Phenolharz, vergütetem Sperrholz, Polystyrol, Plexiglas, Zelluloseazetat und -butyrat für Zimmertemperatur, —18, —39° C dargestellt. Im Anschluß daran wird die Vergleichbarkeit von Laborprüfungen mit den im Gebrauch auftretenden Beanspruchungen verglichen und die für die einzelnen Prüfmethoden wie Dehnung, Kompression, Biegefestigkeit, Ermüdung, Tragfähigkeit und Scherwiderstand besten Methoden und Probestücke (mit Zeichnungen) dargelegt. Ueberreiter.

Auten, R. W., **Aminoharzlacke.** (Modern Plastics **19**, 186, 1941.)

Zunächst wird der Entwicklungsgang, die Modifikationsmöglichkeiten und Anwendungsweise der Harnstofflacke behandelt, auch die Verträglichkeit mit Alkydlacken und die Eigenschaften dieser Mischungen werden beschrieben. Eine Fortentwicklung stellen die Melaminharzlacke dar, deren getrockneter Film eine größere Härte und Sprödigkeit aufweist und gegenüber Wasser, Alkali und Öl eine größere Widerstandsfähigkeit zeigt, sich gut für die Infrarotrocknung eignet und sich auch bei höheren Temperaturbereichen als die Harnstofflacke trocknen läßt. Ueberreiter.

Haunt, H. N., **Kunstharze im Flugzeugbau.** (Brit. Plastics **13**, 146, 1941.)

Die Anwendungsmöglichkeit der Kunstharze in der Flugzeugbauindustrie wird besprochen und besonderes Gewicht auf die Verwendung von kunstharzvergütetem Sperrholz gelegt. Seine Entwicklung wird besprochen und darauf hingewiesen, daß der Verwendung von Holz im Flugzeugbau bisher die mangelnde Stabilität entgegenstand. Wie aus Messungen hervorgeht, halten Kunstharzeckenbindungen eine Scherkraft von 2,78 lb/sq inch gegenüber von 1,73 lb/sq inch aus, auch werden sie von kochendem Wasser, auch nach langer Zeit, nicht angegriffen. Ueberreiter.

Daynes, H. A., **Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Hartgummis von der Zusammensetzung. VIII. X.** (J. Rubber Res. **10**, 75, 1941.)

Es ist dies der 2. Teil der Untersuchung der Leitfähigkeit 12 verschiedener Hartgummiproben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Gemessen werden Oberflächenwiderstand und Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Frequenz (100—1200000 Frequenzen/sec) unter Berücksichtigung der Temperatur. Ungefüllter Hartgummi weist bessere elektrische Eigenschaften als gefüllter auf, wobei Füllungen bis zu 3 Proz. noch keine bemerkbare Verschlechterung mit sich bringt. Freier Kohlenstoff und starke Wasserdampfadsorption führt zu starken dielektrischen Verlusten, auch weisen die aus Platten hergestellten Probestücke bessere Eigenschaften als die aus Rohren

gefertigten auf, was auf die verschiedenen Herstellungsarten zurückzuführen ist. Ueberreiter.

Tohiti Yosida und Toshizo Titani-Osaka, Universität, **Polymerisation von Styrol in schwerem Alkohol. Ein Beitrag zum Mechanismus der Kettenpolymerisation von Styrol in Lösungen.** (Bull. chem. Soc. Japan **16**, 125, 1941.)

Styrol wird in Lösungen von schwerem Alkohol, also D-haltigem Alkohol, thermisch polymerisiert und der Gehalt an D des dabei gebildeten Polystyrols dadurch bestimmt, daß man das Polymerisat, nachdem es entweder durch mehrmaliges Auswaschen mit Toluol oder durch langstündige Erwärmung auf 300° im Vakuum vom anhaftenden Lösungsmittel, also Alkohol, soweit wie möglich befreit worden ist, im Sauerstoffstrom zu Wasser verbrennt und den Gehalt des so gewonnenen Wassers an D genau bestimmt. Zu den Versuchen werden zwei Arten von schwerem Alkohol zweireihig benützt. Die eine Art enthält die D-Atome im Hydroxylradikal, d. h. in direkt austauschbarer Form, die andere im Äthylradikal, also nicht direkt austauschbar. Der Gehalt des Wassers an D, das bei Verwendung dieser beiden Arten des schweren Alkohols gewonnen wurde, blieb aber innerhalb des Meßfehlerbereiches immer derselbe, mindestens solange, wie die D-Konzentration in den H-Atomen des Alkohols dieselbe bleibt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Verff. schließen daher, daß einmal praktisch keine H-Atome des Styrolmoleküls während seines Polymerisationsprozesses genügend frei bis zur Austauschreaktion gegen die des Lösungsmittels gelockert werden und zweitens, daß das Polymerisat einige Moleküle Alkohol an sich bzw. in sich ziemlich festhält. Auf Grund dieser Befunde wird der Mechanismus der Kettenpolymerisation des Styrols in Lösungen erörtert. Ueberreiter.

Kosten, C. W., und C. Zwicker-Delft, **Messung der Schalladsorption von wandbedeckenden porösen Kautschukschichten. Teil I.** (Physica **8**, 933, 1941.)

Die Meßapparatur besteht aus einem 110 cm langen und 40 cm breiten Holztubus mit einem Lautsprecher, der den Schall erzeugt und dem zu messenden Gegenstand an gegenüberliegenden Enden. Die Schallintensitätsverteilung wird mit Hilfe eines an der Kastenlängsseite angebrachten verschiebbaren Mikrophones gemessen. Es wird die Adsorptionskraft von Schwammgummi und porösem Kautschuk mit der von einigen nichtkomprimierbaren porösen Materialien verglichen. Die Kautschukerzeugnisse verhalten sich der früher vom Verfasser entwickelten Theorie gemäß, d. h. poröser Kautschuk ist ein ungeeigneter Schalldämpfer, während Schwammgummi ausgezeichnet für diesen Zweck zu gebrauchen ist. Ueberreiter.

Kosten, C. W., und C. Zwicker-Delft, **Messung der Schalladsorption wandbedeckender poröser Kautschukschichten. Teil II.** (Physica **8**, 947, 1941.)

Vergleiche vorstehendes Referat. Es werden die Eigenschaften von mit einer dünnen Deckschicht versehenen Schwammgummischicht untersucht und festgestellt, daß sich vor allem die geringe Luftbeweglichkeit in den untereinander in Verbindung stehenden Gummizellen in Verbindung mit dem geringen spez. Gewicht der Schicht auf die Schallabsorption günstig auswirkt. Es beträgt so die Absorption rund 40 Proz., was 55 Proz. bei ungerichtet auftretenden Schallwellen entspricht. Ueberreiter.

Kosten, C. W., und C. Zwikker-Delft, **Messung der Schallabsorption poröser Gummiwandbeläge. Teil III.** (Physica **8**, 957, 1941.)

Vergleiche vorstehendes Referat. Eine Verbesserung der in Teil I und II gemessenen Proben wird durch ungleichmäßige Schichtdicken erreicht. Es wird die Schicht mit 4 mm Bohrungen, die bis dicht unter die Oberfläche reichen, versehen. Es wird die gegenseitige Austauschmöglichkeit der in den Gummizellen befindlichen Luft vergrößert und dadurch die auswählende Absorption für bestimmte Frequenzen zum Verschwinden gebracht. Durch die Befestigung der Schwammgummischicht, einige Zentimeter von der Wand entfernt, kann noch eine weitere Absorptionsverbesserung erreicht werden. In einer abschließenden Besprechung der 3 Arbeiten wird noch einmal die gute Dämpfungswirkung von Schwammgummi betont. Ueberreiter.

Kosten, C. W., und C. Zwikker-Delft, **Erweiterte Theorie der Schallabsorption durch komprimierbare Wandbeläge.** (Physica **8**, 968, 1941.)

Diese bereits schon früher veröffentlichte Theorie wird auch für den Fall ausgearbeitet, daß die Luftbeweglichkeit im Belage weder als völlig frei oder unfrei angesehen werden kann. Auch werden die entwickelten Differentialgleichungen für den Fall gelöst, daß die porösen Beläge eine dichte oder poröse Oberfläche besitzen und an mehreren Beispielen durchgerechnet. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den Meßresultaten überein. Ueberreiter.

Yarsley, V. E., **Entwicklung neuer Kunststoffpreßmassen.** (Electrician **117**, 73, 1941.)

Die Form des zu fertigenden Gegenstandes wird mit einer Harzfolie ausgelegt und dann mit $^4/_{100}$ Zoll großen Stahlschrotkugeln gefüllt, die beim Pressen den Druck und die Wärme wie ein Festkörper übertragen und die Folie genau in den Formunterteil pressen; es wird der Forminnenteil gespart. Man erspart ferner beim Verarbeiten härtender Massen viel Zeit, wenn die Substanz nicht in Pastillen, sondern schon roh vorgepreßt und angewärmt in die Fertigpresse kommt. Da hierbei der Volumenunterschied zwischen vorgepreßtem und fertigem Körper geringer ist, kann die Harzmenge besser dosiert werden. Zum Schluß wird auf die Herstellung von Kunstharzleuchtmassen eingegangen und berichtet, daß es bereits möglich ist, 56 mal 26 Zoll große Zelluloseplatten mit beigemengten Leuchtmassen herzustellen. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Sechs Vorträge. Von Werner Heisenberg. 3., erweiterte Auflage. Klein-Oktav-Format. 95 S. (Leizig 1942, S. Hirzel, Verlag.) Preis kart. RM 3.50.

Vorliegende 3. Auflage von Heisenberg's Vorträgen ist um zwei weitere Vorträge vermehrt: „Die Goethe'sche und die Newton'sche Farbenlehre im Lichte der modernen Physik" und „Die Einheit des naturwissenschaftlichen Weltbildes". Schon diese Vermehrung um ein Drittel genügt, um auch die Leser der früheren Auflagen zur vorliegenden dritten greifen zu lassen. Eine besondere Empfehlung erscheint überflüssig. Doch möchte der Referent die Gelegenheit wahrnehmen, auch in den Spalten der Kolloid-Zeitschrift einmal zu den Fragen, welche das Büchlein behandelt, Stellung nehmen, nicht nur entsprechend

dem Vorwort dieser Auflage, gemäß dem diese „entscheidenden Wendungen einen großen Kreis von Menschen angehen", sondern auch darum, weil der Kolloidforscher ja ebenfalls zu den Vertretern der exakten Naturforschung gehört. Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft müssen selbstverständlich auch den Kolloidforscher berühren, und dem Referenten ist bekannt, daß auch mancher Kolloidforscher sich unruhig und besorgt die Frage vorgelegt hat, inwieweit auch er angesichts der neueren Entwicklung der theoretischen Physik „in den grundsätzlichen Dingen umlernen müßte".

Wer sich für die Geschichte der Naturwissenschaften interessiert, weiß, daß auf ganz verschiedenen Gebieten entstandene Gedanken oder Entdeckungen das Gesamtbild der Naturwissenschaften zeitweilig zu beherrschen vermochten, ja darüber hinaus auch auf ferner liegende Gebiete des Wissens und Forschens ihren Einfluß ausüben konnten. So war es in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts der Entwicklungsgedanke, geboren aus Geologie und Biologie, der weit hinaus über seine Ursprungsgebiete in Philosophie, Philologie, Pädagogik, Volkswirtschaft, Recht, Kunstgeschichte usw. eindrang, ja der, was heute vielleicht schon wieder vergessen worden ist, selbst vor der Chemie nicht Halt machte. Wilhelm Preyer schrieb damals seine „Genesis der Elemente", in der er, zwar mit unzulänglichen Mitteln und mit zu viel Phantasie, immerhin bewußt auch die Abstammungsgeschichte der Elemente zu entwickeln versuchte, ein Problem, das in allerneuester Zeit bekanntlich wieder sehr modern geworden ist. In den letzten 30 Jahren ist es nun die Physik, die experimentelle wie auch — und vielleicht noch mehr — die theoretische Physik gewesen, deren Ergebnisse teils mit Recht, teils zu Unrecht infolge unsachlicher Propaganda, den Anspruch erheben, die „Grundlagen" mindestens der Naturwissenschaften wesentlich geändert zu haben. Wie jedem Leser bekannt, gehört W. Heisenberg zu den führenden Männern in dieser Entwicklung. Vielleicht nicht so bekannt ist seine Stellung gegenüber den propagandistischen Übertreibungen dieser Dinge. Sie kann vielleicht am besten durch einen Satz aus dem ersten der hier gesammelten Vorträge gekennzeichnet werden, in dem es heißt: „Deshalb kann man die Anfänge der modernen Physik auch an dieser Stelle nicht vergleichen mit den großen Umwälzungen früherer Zeiten, etwa mit der Leistung des Kopernikus; der Gedanke des Kopernikus war in viel höherem Maße von außen her in die Ideenwelt der damaligen Naturwissenschaft hereingetragen und verursachte deshalb noch einschneidendere Veränderungen der Wissenschaft, als es die Grundgedanken der modernen Physik in der heutigen Zeit tun." Voranstehender Satz zeigt unmißverständlich die trotz aller Begeisterung für die neue Entwicklung vorhandene Zurückhaltung des Verfassers gegenüber den bekannten unangenehmen Übertreibungen.

Wenn die Physik grundsätzliche Entdeckungen experimenteller oder theoretischer Art macht, dann pflegen die Auswirkungen dieser Fortschritte auf die anderen Zweige der Naturwissenschaften als besonders weittragend und umwälzend angesehen zu werden. Dies ist nur zum Teil sachlich begründet, zum andern Teil aber nur psychologisch begründbar. Wir alle pflegen traditionsgemäß Physik seit Comte u. a. als eine den anderen Naturwissenschaften übergeordnete Wissenschaft anzusehen, entsprechend der einfachen Probe: Jedes naturwissenschaftliche Objekt ist auch ein mögliches Objekt der Physik, aber nicht jedes Objekt der Physik ist auch ein Objekt der Chemie, Mineralogie, Biologie usw. Das Vorhandensein dieser begrifflichen „Pyramide der Wissenschaften" hat häufig eine eigentümliche und sachlich völlig unberechtigte psychologische Einstellung der Naturwissenschaftler zur Folge. Man findet nicht selten eine Art von Minderwertigkeitsgefühl z. B. des Biologen gegenüber dem Chemiker, des Chemikers gegenüber dem Physiker, und der Referent zweifelt auch nicht daran, daß die Mehrzahl der heutigen theoretischen Physiker zwar ein liebenswürdiges Gesicht machen würde, wenn man sie als „glänzende Mathematiker" apostrophierte, daß aber mancher unter ihnen keinen besonderen Wert darauf legen würde, ausgerechnet als „Naturforscher" angeredet zu werden. Da es auch „qualitative Naturforscher" gibt, fürchtet er vielleicht eine Verwechslung mit einem Käfersammler.

Folgt nun aus dieser begrifflichen Sonderstellung der Physik und speziell der theoretischen Physik, daß sie immer und unter allen Umständen die führende Naturwissenschaft sein muß, führend in dem ganz konkreten Sinne, daß sie immer besser als andere Naturwissenschaften uns zeigen kann, in welcher Richtung sich z. B. auch Chemie, Mineralogie und Geologie, Botanik, Zoologie und wissenschaftliche Medizin entwickeln könnten und sollten? Folgt weiterhin aus dieser begrifflichen Sonderstellung, daß alle Wandlungen in den Grundlagen der theoretischen Physik automatisch und zwangsläufig auch die Grundlagen aller anderen Naturwissenschaften erschüttern und entsprechend verändern müssen?

Beginnen wir mit der Diskussion der zweiten Frage. So einleuchtend die genannte begriffliche Ordnung der Naturwissenschaften erscheint, so wenig erschöpfend, so unvollständig, ja so äußerlich ist sie in gewissem Sinne, und zwar gerade wegen ihrer extremen Allgemeinheit. Je allgemeiner eine Aussage ist, als um so wertvoller wird sie in der Regel angesehen. Diese Auffassung ist richtig, wenn man von unten, also von den Einzelerscheinungen her kommt. Bei weiterer Verallgemeinerung ergeben sich aber schließlich Aussagen, die zunehmend leerer, ja trotz unwiderlegbarer Richtigkeit schließlich praktisch bedeutungslos werden. Was hilft uns, um gleich mit einem extremen Fall zu argumentieren, z. B. die ebenso allgemeine wie unbestreitbar richtige Aussage, daß Werner Heisenberg und Gerhart Hauptmann Zeitgenossen sind, zum Verständnis der Werke und der Persönlichkeiten beider Männer? Was hilft aber auch die Erkenntnis, daß alle Materie aus wenigen elektrischen Elementareinheiten besteht, dem Biologen, dem Mineralogen, dem experimentellen Chemiker, ja auch manchem Kollegen in der theoretischen Physik, z. B. dem Hydrodynamiker, bei der Aufklärung ihrer Probleme? Oder geschichtlich gesehen: In welcher Weise hat die revolutionäre Entdeckung des Kopernikus auch die Grundlagen der damaligen oder auch heutigen Optik oder Elektrik geändert, obschon Kopernikus natürlich der „praktischen Optik" (um mit Heisenberg zu reden) neue Zielsetzungen gegeben hat? Wo sind die Wandlungen, welche die neuere theoretische Physik z. B. in den Grundlagen der Kolloidwissenschaft hervorgebracht hat oder hervorbringen könnte, eine Wissenschaft, die ja im Rufe steht, denkbar neugierig zu sein und ihre Nase in alle nur möglichen Gebiete der Naturwissenschaften hineinzustecken? Der Referent kennt zwar die Versuche zweier Fachgenossen, die Schroe-

dinger'sche Theorie der Materiewellen zur Erklärung der Liesegang-Ringe (!) heranzuziehen; indessen werden wohl selbst von den theoretischen Physikern diese Versuche, sagen wir liebenswürdig: als abwegig angesehen werden (man könnte ja auch die Fabrikation von Wellblech nach der Schroedinger'schen Theorie zu erklären versuchen), und in keinem Falle betreffen diese Versuche die Grundlagen der Kolloidwissenschaft. In der Tat: Nicht nur Heisenberg, sondern auch Planck weisen wiederholt darauf hin, daß z. B. die klassische Mechanik der großen Massen unberührt bleibt durch Relativitätsprinzip, Quantenmechanik usw. „An den großen klassischen Disziplinen der Physik, z. B. Mechanik, Optik, Wärmelehre, hat sich durch die moderne Physik nichts geändert" — heißt es Seite 14 des vorliegenden Buches. Die tiefeingreifenden Wandlungen der Grundlagen der neuen Physik beschränken sich auf Atomphysik, kosmische Physik, Elektronik und verwandte Gebiete, sie erstrecken sich aber nicht auf die anderen Gebiete der exakten Naturwissenschaften, ja nicht einmal auf alle Zweige der theoretischen Physik selbst.

Dieser Tatbestand bedarf einer Hervorhebung, wenn es sich um ein Buch handelt, das sich ausdrücklich an Vertreter aller exakten Naturwissenschaften wendet. Die Wandlungen in diesem besonderen Teile der theoretischen Physik haben nicht automatisch auch Wandlungen in den Grundlagen der anderen exakten Naturwissenschaften zur Folge, und der Titel des Buches kann in diesem Sinne mißverstanden werden: Gemeint sind: „Wandlungen in den Grundlagen einiger Teile der theoretischen Physik und ihre Folgerungen bezüglich anderer Teile der Naturwissenschaften." Es besteht ein gewisser Widerspruch zwischen der ständig gebrauchten allgemeinen Wendung: „Wandlungen der Grundlagen der Naturwissenschaft" und der in Wirklichkeit vorhandenen Wandlung nur eines Teiles der theoretischen Physik. Die immer noch zu hörenden Proteste gegen die „neue theoretische Physik" scheinen dem Referenten zu einem Teile auf diese unscharfe Verallgemeinerung zurückführbar zu sein, welche Atomphysik = exakte Naturwissenschaft setzt, während in Wirklichkeit die Beziehung besteht: Atomphysik ⟨⟨ exakte Naturwissenschaften.

Die These, daß Wandlungen in den Grundlagen eines Teilgebietes der Naturwissenschaften durchaus nicht automatisch Wandlungen auch in den Grundlagen anderer Naturwissenschaften zur Folge haben müssen, kann aber auch noch von anderer Seite beleuchtet werden, nämlich vom Gesichtspunkt der Ganzheitsphilosophie. Heisenberg meint zwar (Seite 91) im Zusammenhang mit der Frage: Mechanismus — Vitalismus, daß „die sehr allgemeine Formulierung, daß eben „das Ganze mehr sei als die Summe seiner Teile", diesen scheinbaren Widerspruch zwar abbildet, aber nicht auflöst", worauf man u. a. erwidern könnte, daß die Mehrzahl von Theorien nichts anderes tut, d. h. zusammenfassend abbildet. Auch ist es amüsant, daß an dieser Stelle der 80jährige Planck aufgeschlossener erscheint als der 40jährige Heisenberg, wie in vorliegender Zeitschrift mehrfach hervorgehoben wurde; vgl. z. B. Kolloid-Z. **100**, 16 (1942). Desgleichen muß der Referent hier bekennen, daß er selbst in seiner biologischen Jugend ein leidenschaftlicher Gegner der bekannten „billigen" Form des Vitalismus und ähnlicher Anschauungen war, die ja den Ausgangspunkt der Driesch'schen Lehre nicht nur von der „Biologie als selbständige Grundwissenschaft", sondern auch wesentlicher Teile der Ganzheitsphilosophie bildeten, und daß er auch heute noch weit davon entfernt ist, allen Gedanken dieser Richtung sich anschließen zu können. Trotzdem — auch Heisenberg wird gewiß zugeben, daß ein Atom nicht nur die Summe von Kern und Elektronen, ein chemisches Molekül nicht nur die Summe seiner Atome, ein Organismus nicht nur die Summe seiner chemischen Bestandteile ist, und daß man Naturerscheinungen nicht allein durch Subtraktion oder Division ihrer Variablen analysieren und nur durch Addition oder Multiplikation ihrer Bestandteile synthetisieren kann. Wer diese Nichtgleichheit von Summe und Ganzem nicht beachtet, wird leicht verführt schließlich auch zu dem klassisch trivialen wie klassisch irrtümlichen Schluß: Wüßten wir genau Bescheid mit den Atomen, so würden wir auch die ganze Welt verstehen. Natürlich unterstellt der Referent diese Schlußfolgerung nicht etwa dem Autor, der ja mit seiner Ungenauigkeitsrelation gezeigt hat, daß man auf dem Gebiete der Atomphysik selbst schon auf Erkenntnisgrenzen stößt. Im übrigen kann gerade diese Ungenauigkeitsrelation mit dem von Heisenberg als unerheblich angesehenen Satz: Summe ≠ Ganzes, in engere Beziehung gesetzt werden. Beide Sätze enthalten nicht die Lösung eines Problems, sondern zeigen Erkenntnisgrenzen auf, der erstere in bezug auf die Bestimmtheit und Genauigkeit atomphysikalischer Aussagen, der zweite in bezug auf die Möglichkeit, Naturerscheinungen nur durch analytische Division beliebigen Ausmaßes zu verstehen.

Die Teilgebiete der Naturwissenschaften gruppieren sich vielmehr um naturwissenschaftliche Ganzheitsbegriffe wie Körper, Kraft, Stoff, Mineral, Organismus usw. Diese speziellen charakteristischen Kombinationen naturwissenschaftlicher Erkenntnisse bleiben für jedes dieser Teilgebiete bestehen trotz der allgemeinen Ordnungsmöglichkeit der Teilgebiete im Sinne von Comte u. a. Denn es gibt ja nicht nur diese eine Ordnungsmöglichkeit, sondern auch noch andere Ordnungsprinzipien der Wissenschaften, z. B. solche entsprechend einer methodischen, historischen, völkischen u. a. Vielfalt. Im Sinne der Ganzheitslehre ergeben sich innerhalb der Naturwissenschaften einander gleichwertige, einander koordinierte Erkenntnisgebiete, von denen jedes gekennzeichnet ist durch erfahrungsmäßig gewonnene analytische Ganzheiten, die sich zuweilen Jahrhunderte lang als besonders stabile Zusammenfassungen von Erfahrungstatsachen bewährt haben, die aber auch neu sein können, wie etwa im Falle Kernphysik oder Kolloidwissenschaft. Solche Gebiete entwickeln Eigengesetzlichkeiten, und man kann diese Notwendigkeit, eigene Grundlagen zu schaffen, aber auch zu verteidigen, kaum treffender schildern, als dies Heisenberg selbst tut mit folgenden Worten: „Der Übergang der exakten Naturwissenschaft von den erforschten zu einem neuen Erfahrungsbereich wird sich also nie so vollziehen, daß etwa die bisher bekannten Gesetze einfach auf die neuen Erfahrungen anzuwenden wären. Vielmehr wird ein wirklich neuartiger Erfahrungsbereich stets dazu führen, daß sich ein neues System wissenschaftlicher Begriffe und Gesetze herausbildet, die zwar nicht weniger rational analysierbar, aber grundsätzlich anders als die früheren sind" (Seite 21). Dieser Satz gilt nicht nur für neue, sondern auch für

koordinierte Teilgebiete der Naturwissenschaften, wie wenige besser wissen als gerade wir Kolloidforscher. Der von Heisenberg meist benutzte auffällige Singular „die Naturwissenschaft" erscheint in diesem Sinne nicht glücklich gegenüber dem üblichen Plural „die Naturwissenschaften", welcher diese koordinative Vielfalt der Einzeldisziplinen viel deutlicher zum Ausdruck bringt. Und wenn Heisenberg weiter „vor dem früher nicht immer vermiedenen Fehler" warnt, „neue Erfahrungsbereiche in ein altes, ihnen unangemessenes Begriffsgerüst einzwängen zu wollen" (Seite 22), so kann man hier auf den entgegengesetzten Fehler hinweisen, der darin bestehen würde, neue theoretische Ergebnisse auf einem Teilgebiet der Physik zwangsweise auch auf andere Gebiete der Naturwissenschaft übertragen zu wollen, bei deren Problemen sie bei aller Aufnahmebereitschaft seitens der betreffenden Fachgenossen nicht helfen können. Um hier einmal Planck zu zitieren:

„Namentlich bei Mathematikern, Physikern und Chemikern findet man häufig die Neigung, ihre exakten Methoden zur Klärung biologischer, psychologischer oder soziologischer Fragen heranzuziehen. Aber hier ist stets wohl zu bedenken, daß es für die Tragfähigkeit einer solchen neugeschaffenen Ideenbrücke nicht genügt, wenn ihr einer Pfeiler sicher fundiert ist. Auch ihr anderer Pfeiler muß auf festem Grunde ruhen, sonst kann sie ihren Zweck nicht erfüllen. Oder konkreter gesprochen: es genügt nicht, wenn ein ideenreicher Forscher auf seinem ursprünglichen Fachgebiet gründlich Bescheid weiß. Er muß, wenn seine weitausschauenden Gedanken fruchtbar sein sollen, auch mit den Tatsachen und den Problemen des anderen Gebietes, auf das sich seine Arbeit bezieht, ebenfalls bis zu einem gewissen Grade vertraut sein. Diese Forderung muß deshalb besonders betont werden, weil nun einmal ein jeder Fachmann dazu neigt, die Bedeutung des eigenen Spezialgebietes um so höher zu bewerten, je länger er darin arbeitet und je mehr Schwierigkeiten ihm die Arbeit bereitet. Hat er dann glücklich die Lösung eines Problems gefunden, so geht er dann leicht dazu über, ihre Tragweite zu überschätzen und sie ohne weiteres auf Fälle anzuwenden, in denen die Verhältnisse vielleicht ganz anders liegen. Daß auch auf anderen Wissenschaftsgebieten Forscher mit der nämlichen Sorgfalt und unter nicht geringeren Schwierigkeiten, wenn auch mit anderen Methoden, arbeiten, sollte niemand vergessen, der das Bedürfnis fühlt, in der Wissenschaft einen höheren Standpunkt zu gewinnen, als ihm sein engeres Fach zu bieten vermag. Wie häufig diese Regel unbeachtet bleibt, ist aus der Geschichte einer jeden Wissenschaft zu ersehen." (Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis, Leipzig 1933, S. 274.)

An diese Sätze Planck's wird vielleicht mancher Biologe denken im Hinblick auf manche Folgerungen der „neuen physikalischen Biologie" z. B. eines P. Jordan, oder auch bei folgenden Sätzen aus dem letzten der vorliegenden Vorträge: „Durch die Änderung in der Realitätsordnung, die sich in der Quantentheorie vollzogen hat, werden auch die biologischen Forschungszweige — dem Verständnis der exakten Naturwissenschaften näher gebracht. — Die mit der Entwicklung der Atomphysik entstandenen Denkformen sind weit genug, um für die verschiedenen Seiten des Lebensproblems und die mit ihnen verknüpften Forschungsrichtungen Raum zu bieten" (Seite 93). Weit genug? Sicherlich. Zu weit. Und wenn der Autor wiederholt davon spricht, daß durch die neuere Atomtheorie „Physik und Chemie also jetzt zu einer einheitlichen Wissenschaft verschmolzen sind" (z. B. Seite 88), so kann diese Kennzeichnung leicht mißverstanden werden. „Verschmolzen" ist hier nur in dem Sinne von „verbunden" gemeint, und es wäre ein Irrtum, wenn etwa ein junger theoretischer Physiker glauben würde, daß ihm nach besonders gut bestandenem Examen in Atomphysik automatisch et honoris causa auch noch der Doktor in Chemie überreicht werden würde.

Die Atomphysik hat ihre Eigengesetzlichkeiten, aber ebenso die Chemie (man denke etwa an das Massenwirkungsgesetz) oder die Biologie. Auch die Kolloidwissenschaft oder die Geologie haben Fragestellungen, Begriffe, Gesetze, Methoden, die in keiner der anderen Naturwissenschaften vorkommen. Eine Revolution in der Biologie und Geologie kann, wie der Entwicklungsgedanke zeigte, auch übergreifen auf andere Wissenschaften. So kann vielleicht auch, wie Heisenberg annimmt, die Quantenmechanik etwas über die Genetik zu sagen haben, vorausgesetzt, daß es sich dabei um mehr handelt als nur um die Übertragung einer auf beide Gebiete gleichzeitig anwendbaren Mathematik. Wenn aber der in der Atomphysik entstandene „Erkenntniswirbel" große Teile der Physik selbst ausspart, an ihnen spurlos vorübergeht, so ist die Wahrscheinlichkeit nicht sehr groß, daß er in so viel weiter abliegenden Gebieten ebenfalls die Grundlagen in Erschütterung bringen wird.

Die andere Frage lautete, ob die Physik und speziell die neuere theoretische Physik ex officio, auf Grund ihrer begrifflichen Sonderstellung, als eine Führerin der exakten Naturwissenschaften angesehen werden darf. Viele Naturforscher und auch der Referent wollten, es wäre so! Wohl alle von uns tragen das Ideal möglichster Exaktheit in uns, und gleichzeitig die Vorstellung, daß dieses Ideal in Physik und gar in mathematischer Physik am weitesten realisiert wird. Es soll diese Vorstellung auch nicht gestört werden durch Hinweise etwa auf den enormen Mathematikverbrauch der theoretischen Physik in den letzten 30 Jahren usw. Entwicklungen derartig radikaler Art, wie wir sie hier vor uns sich vollziehen sehen, müssen auch in dieser Hinsicht anders beurteilt werden als normale Fortschritte der theoretischen Physik, so anstrengend und enttäuschend es für den ehrfurchtsvollen wie wißbegierigen Konsumenten aus den anderen Gebieten der Naturwissenschaften auch sein mag, immer wieder umlernen und mitspringen zu müssen. Viel ernster ist aber die andere Frage, ob wir Vertreter der anderen Naturwissenschaften uns denn von der heutigen theoretischen Physik führen lassen können, ohne nicht in schweren Konflikt mit unseren bisherigen sichersten und fruchtbarsten Forschungsprinzipien zu geraten. Daß diese Prinzipien zum Teil Jahrhunderte alt sind, wäre nicht ein Grund, sie nicht aufzugeben. Wir wollen alle besser denken und forschen lernen als bisher. Aber die Spannweite zwischen den auch heute für die Mehrzahl der Naturforscher gültigen Zielen und Bestrebungen und denen der theoretischen Physik der letzten 30 Jahre ist so außerordentlich groß geworden, daß viele von uns sich die Frage vorlegen, ob diese neuere theoretische Physik eigentlich noch zu den Naturwissenschaften gerechnet werden kann.

So spricht der verehrungswürdige Planck von der Zeit, in der er „noch zu sehr phänomenologisch orientiert war" (M. Planck, Wege zur physikalischen

Erkenntnis, Leipzig 1933, Seite 72), als einer für ihn inzwischen —offenbar erfreulicherweise — überwundenen Zeit, und an anderer Stelle heißt es: „Unsere Anschauungen müssen sich eben nach den Ergebnissen der Formel richten, nicht umgekehrt" (loc. cit., Seite 169), und weiter: „eine physikalische Größe ist viel exakter durch eine Gleichung als durch eine Messung zu definieren" (loc. cit., Seite 182). Hier werden viele von uns, die nicht theoretische Physiker sind, stutzen und nicht mit Überzeugung mitgehen können. Und wenn wir anderen Naturforscher weiter hören: „Im übrigen hat das physikalische Weltbild von vornherein nur die eine Bedingung zu erfüllen, daß es in allen seinen Teilen logisch widerspruchsfrei ist" (loc. cit., Seite 219), so werden manche von uns antworten: „So bescheiden sind wir nicht! Wir wollen nicht nur von jedem Weltbild, sondern schon von jeder Theorie als allererste Bedingung, daß sie uns neue Zusammenhänge zeigt. Die überwiegende Mehrzahl aller Theorien, und alle bisherigen „Weltbilder", haben sich geschichtlich betrachtet als veränderlich, d. h. als unzulänglich erwiesen, ja viele erfüllten von vornherein nicht die Forderung nach logischer Widerspruchsfreiheit. Sie haben trotzdem die Wissenschaft oft gewaltig gefördert, und das Bohr'sche Atommodell war nicht ausgezeichnet durch exemplarische logische Widerspruchsfreiheit, sondern dadurch, daß es uns wunderbar neue Zusammenhänge lehrte. Widerspruchsfreiheit im Innern hat sich geschichtlich für den Erfolg einer Theorie oft als weniger wichtig erwiesen als Widerspruchsfreiheit gegenüber der Erfahrung, welche die jeweilige Theorie zusammenfassen und verständlich machen soll, und die besten Theorien ändern sich einmal, weil letztere Art von Widerspruchsfreiheit immer nur eine zeitbegrenzte ist. Theorien und Weltbilder sind auch nicht Glaubensbekenntnisse, sondern viel mehr, nämlich Werkzeuge zur wissenschaftlichen Erfassung der Naturerscheinungen. Wir wissen von vornherein um die Vergänglichkeit dieser Werkzeuge, aber wir schätzen sie darum nicht um ein Jota weniger hoch." Und wenn Planck in einer wie immer prachtvoll abgeklärten Rede im Rundfunk Juni 1942 von der „absoluten Realität" spricht, die hinter der nur „erfahrungsgemäßen Realität" ewig unerforschbar und daher verehrungswürdig stehen soll, so ist dies sicher nicht die einzige Art, in der ein exakter und besonders ein experimenteller Naturforscher diesen Grundfragen gegenüberstehen muß. Es gibt auch Naturforscher — und hat sie immer gegeben —, welche den alten metaphysischen Nabelstrang zu einem mit dem Glauben errungenen absoluten Koordinatenanfangspunkt durchschnitten haben, die die ererbte Furcht vor dem „Schweben in der freien Luft der Phänomenologie" nicht mehr empfinden, weil ihnen die Luft und das Fliegen experimentell gewohnt und bekannt geworden ist. Diese Naturforscher verehren nicht das Unerforschliche, sie wissen aber nicht weniger gut um die Fülle des Unerforschten, dessen Unbegrenztheit sie mit dauernder Freude und Beruhigung erfüllt, da sie auf alle erdenkliche Zeit hinaus die Quelle von Forschungsfreude und geistigem Kampf edelster Art gewährleistet. In wissenschaftlicher Not flüchtet ein solcher experimenteller Naturforscher nicht in den Wolkenhimmel des Absoluten, sondern geht in den clinch gerade mit der „erfahrungsgemäßen Realität" seiner Wissenschaft. Er sucht ihr experimentell und methodisch noch viel näher zu kommen als vorher, er läßt sie nicht, sie segne ihn denn. Ja selbst in seelischer Bedrängnis finden manche solcher Naturforscher Stärkung in der von der neueren theoretischen Physik so gering geschätzten Phänomenologie ihrer Wissenschaft. Der alte Bunsen ging Sonntags in sein Institut, um „zur Erbauung einige schöne Reaktionen zu machen". Auch der Naturforscher, der nicht das Absolute verehrt, hat seinen Kirchgang.

Gedanken dieser Art regen den Zweifel an darüber, ob die neuere theoretische Physik wirklich die „naturgemäße" Führerin ist auch auf den Gebieten der anderen Naturwissenschaften, wie sie es beansprucht, wenn sie die Wandlungen auf einem ihrer Teilgebiete als folgenreich, ja als maßgebend auch für die gesamten anderen Naturwissenschaften erklärt. Es gibt keinen echten exakten Naturforscher, der bei wirklicher Kenntnisnahme der neueren Physik nicht bis ins Innerste gepackt würde von den unerhörten Neuerungen in diesem Forschungsgebiet. Aber wir können uns auch noch auf anderen Gebieten der Naturforschung mit Überzeugung aufregen, und, um auf den Anfang dieser Besprechung zurückzukommen, unsere Vorgänger haben sich vor 60 oder 70 Jahren genau so über den Entwicklungsgedanken erregt und ihn in noch viel weiterem Maße auf andere als seine Ursprungsgebiete angewandt und verallgemeinert.

Wir wollen die neuere theoretische Physik weiter bewundern, wir müssen aber noch warten, bis die Wandlungen ihrer Grundlagen sich als „entscheidende" Wandlungen auch der Grundlagen der anderen und damit erst der gesamten Naturwissenschaften unmißverständlich erwiesen haben. An Aufgeschlossenheit soll es dabei bei uns Kolloidforschern gewiß nicht fehlen.

Es wäre völlig verfehlt, wenn der Leser voranstehende Ausführungen als eine Polemik „gegen die neuere Physik" oder gar gegen den Autor auffassen würden. Ebenso verfehlt wäre es, den Referenten als einen Gegner theoretischer Wissenschaft anzusprechen. Die Leser der Kolloid-Zeitschrift wissen, daß der Referent eher zu viel als zu wenig theoretisiert (beginnend mit 3 erkenntnistheoretischen Arbeiten vor zirka 40 Jahren); er kann auch ohne Übertreibung feststellen, daß er viele Tausend Blatt Papier in seinem Leben verrechnet hat. Nicht etwa gegen die neuere theoretische Physik an sich, sondern nur über die Frage, wie weit die neuen Gedanken maßgebend sind auch für die anderen Naturwissenschaften, wurde gesprochen. Wenn in dieser letzteren Beziehung der Referent nicht überall dieselbe Meinung vertritt wie der Verfasser, so ändert das nichts an seiner ehrlichen Bewunderung des Gesamtwerkes dieses Forschers. Auch in den angezeigten Vorträgen finden sich immer wieder Gedanken, die nicht nur neue allgemeine Zusammenhänge überzeugend in den Vordergrund bringen, sondern bei denen es dem Fachgenossen auch innerlich warm wird. Wie richtig und bisher noch ungesagt und auch wie schön ist z. B. im zweiten Vortrag gleich das Einleitungsmotiv: „Fast jeder Fortschritt der Naturwissenschaft ist mit einem Verzicht erkauft worden, fast für jede neue Erkenntnis müssen früher wichtige Fragestellungen und Begriffsbildungen aufgeopfert werden" (Seite 24). Einen Forscher vom Format des Autors ehrt man besser durch Vorbringen selbstgedachter Bedenken als durch ein anderes billigeres Kompliment. Wo. O.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Breitner, cand. chem. H. J., Leipzig C 1, Linnéstraße 2.

Tagesnachrichten

Aachen. Dr. phil. habil. K. Cruse an der Technischen Hochschule, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Berlin. Prof. Dr. W. Heisenberg, Direktor des Theoretisch-physikalischen Instituts der Universität Leipzig, wurde zum 1. Oktober 1942 zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik (Max-Planck-Institut) in Berlin-Dahlem ernannt.

Dr. phil. habil. W. Rathje, Universität Berlin, wurde zum Dozenten für Agrikulturchemie ernannt.

Dr.-Ing. habil. W. Rüdorff, Abteilungsleiter des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum Dozenten für anorganische Chemie ernannt.

Bonn. Dozent Dr. phil. habil. W. Beling, Bonn, wurde zum apl. Prof. f. Chemie der Universität ernannt.

Dresden. a. o. Prof. Dr. E. Schiebold, Leipzig, wurde an die Technische Hochschule Dresden, Institut für Röntgenkunde und zerstörungsfreie Werkstoffprüfung, berufen.

Graz. Dozent Dr. phil. habil. W. Halden wurde zum apl. Prof. für angewandte und medizinische Chemie in der medizinischen Fakultät der Universität Graz ernannt.

Heidelberg. Geh. Rat Prof., Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. P. Lenard, Heidelberg, wurde anläßlich seines 80. Geburtstages am 7. Juni von der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum Ehrenmitglied und von der Universität Heidelberg zum Ehrensenator ernannt.

Dr. Dr.-Ing. e. h., Dr. agr. h. c. A. Mittasch, Heidelberg, früher Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., wurde für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der Stickstoff-Gewinnung aus der Luft bei der Festsitzung der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle anläßlich der Hundertjahrfeier der Erstveröffentlichung von J. R. Mayers Energiegesetz die Carus-Medaille verliehen.

Marburg/Lahn. o. Prof. Dr. A. Thiel, Direktor des Instituts für physikalische und anorganisch-

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

analytische Chemie an der Universität Marburg, ist am 22. Juni 1942 im Alter von 63 Jahren gestorben.

München. Geh. Reg.-Rat o. Prof., Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c. H. Wieland, Direktor des Chemischen Instituts der Universität München, wurde anläßlich seines 65. Geburtstags am 4. Juni in Anerkennung seiner Verdienste um die organisch-chemische und biochemische Forschung die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Doz. Dr. H. Erbring, Univ. Leipzig, wurde mit der Leitung des neuen Instituts für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München beauftragt.

Prag. Dr. habil. H. Knobloch an der Technischen Hochschule wurde zum Dozenten für Biochemie und Mykologie ernannt.

Straßburg. a. o. Prof. Dr. E. Hiedemann, Köln, wurde unter Ernennung zum o. Prof. an die Reichsuniversität Straßburg berufen. Gleichzeitig wurde Prof. Hiedemann, der schon bisher den Lehrstuhl für Physik und angewandte Physik vertretungsweise wahrgenommen hat, zum Direktor des Instituts für Angewandte Physik ernannt.

Prof. E. Rinck, Universität Toulouse, wurde mit der vertretungsweisen Wahrnehmung der ordentlichen Professur für anorganische Chemie am medizinischen Forschungsinstitut der Reichsuniversität Straßburg beauftragt.

Wien. Hofrat Dr. phil., Dr. techn. h. c. J. Meder, emerit. Prof. der Technischen Hochschule Wien, wurde in Würdigung seiner Verdienste um die wissenschaftliche und technische Förderung und aus Anlaß der 50. Wiederkehr des Tages seiner Ernennung zum Hochschulprofessor die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Demnächst erscheint:

Kurze Einführung in die

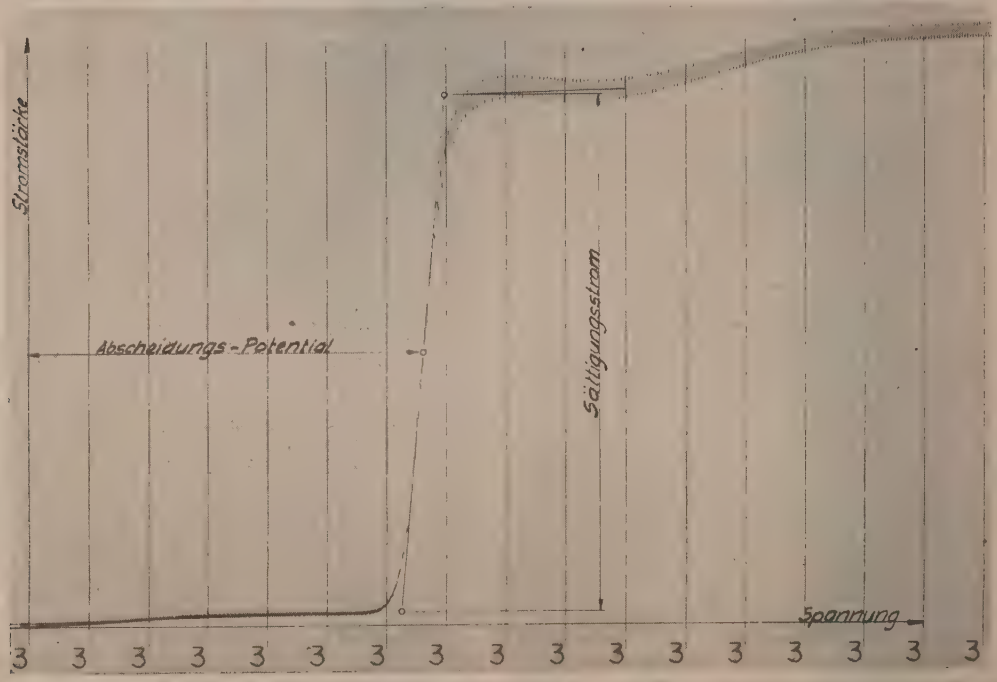
KOLLOIDLEHRE

unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Chemie

Von Professor Dr. **A. Lottermoser,** Dresden

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt in dieser Einführung seine großen Erfahrungen nieder.
Lottermoser war einer der ersten unter den noch lebenden Kolloidchemikern, der sich systematisch schon von 1897 an mit Kolloidchemie beschäftigte; er habilitierte sich bereits 1900 mit einer Arbeit über „Anorganische Kolloide".
Die Erfahrungen dieses „Klassikers der Kolloidchemie" (wie Lottermoser bezeichnet wird), der an der Wiege der Entwicklung der Kolloidwissenschaft gestanden hat, für die Nachwelt festgelegt zu haben, ist ihm zu danken und wird von vielen Anhängern und Freunden der Kolloidchemie begrüßt werden.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG



Stromspannungskurve für polarographische Bestimmungen, aufgenommen mit dem **HELLIGE-GEISSLER POLAROGRAPH**
Verlangen Sie Liste 13 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftl. Apparate, Freiburg i. Br.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juni-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Prof. Antonio Nasini, Parma (Italien), Via M. D. Azeglio.

Prof. Dr. J. Holluta, Brünn (Mähren), Reicheltgasse 2.

Tagesnachrichten

Aussig. Unser Mitglied Dr.-Ing. Franz Krczil führt von jetzt ab den Familiennamen Kainer.

Berlin. Dr. phil. habil. F. Zetzsche wurde zum apl. Prof. für organische und technologische Chemie an der Universität ernannt.

Frankfurt a. M. Dr. phil. nat. P. Wulff, Dozent für physikalische Chemie, Leiter der Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik der Dechema, ist zum apl. Prof. an der Universität ernannt worden.

Graz. Dem Mitglied der Kolloid-Gesellschaft Dr. J. Donau wurde der Fritz Pregl-Preis verliehen.

Jena. Prof. Dr. Joos, Chefchemiker der Zeisswerke in Jena, wurde zum Honorarprofessor in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität ernannt.

Kiel. Dr.-Ing. habil. Wilhelm Walcher wurde zum Dozenten für das Fach Physik an der Universität ernannt.

Leipzig. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. G. Pistor, Mitglied des Aufsichtsrates der I. G. Farbenindustrie A. G., bis 1938 Leiter deren Betriebsgemeinschaft Mitteldeutschland, wurde anläßlich seines 70. Geburtstages am 13. 7. 1942 in Anerkennung seiner Verdienste um die technische Elektrochemie die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Paris. Prof. Dr. J. Perrin, ehem. Prof. der physikalischen Chemie an der Sorbonne, dessen kolloidphysikalische Untersuchungen über Brown'sche Bewegung in Bd. 1 der Kolloid-Beihefte 1910 erschienen und der auch weitere Beiträge in der Kolloid-Zeitschrift sowie den Beiheften veröffentlichte, ist vor kurzem im Alter von 72 Jahren gestorben.

Straßburg. Dr. Wilhelm Jander, o. Prof. für anorganische Chemie an der Universität, starb im Alter von 44 Jahren.

Wien. Dr. F. Bayer wurde zum o. Prof. für technische Elektrochemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Dem apl. Prof. Dr. Karl Mayr ist unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für analytische Chemie übertragen worden.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

September 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

An die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft.

Am 15. September 1922, also vor 20 Jahren, fand die Gründung unserer Gesellschaft im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig statt.

Der Plan, diesen Geburtstag unserer Gesellschaft durch eine besonders aktive Hauptversammlung an gleicher Stelle ein wenig zu feiern, ist heute nicht realisierbar, wie wir alle wissen. Wir werden dies wie anderes zu gegebener Zeit nachholen.

Den Mitgliedern der Kolloid-Gesellschaft wird gleichzeitig mitgeteilt, daß an der im Juni erfolgten Gründung der Reichsfachgruppe Chemie im NSBDT sich auch unsere Gesellschaft beteiligt hat, und damit sich mit der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein Deutscher Chemiker u. a. verwandten Gesellschaften der gleichen übergeordneten Organisation angeschlossen hat. In den Zielen und Aufgaben unserer Gesellschaft und in der Organisation zur Erfüllung dieser Aufgaben ändert sich hiermit nichts.

Wo. Ostwald, Vorsitzender.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juli-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und R. E. Liesegang:

Dr. Ing. Hans Freytag, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e. V., Frankfurt a. Main 17, Gutleutstr. 91.

Tagesnachrichten

Aachen. Doz. Dr. F. Reinartz, Aachen, wurde zum apl. Professor für organische, speziell physiologische Chemie, ernannt.

Berlin. Doz. Dr. phil. habil. K. H. Jahr, Abteiluugsleiter im Anorg.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum apl. Professor ernannt.

Professor Geheimrat Dr. phil. Dr. ing. e. h. Max Bodenstein ist am 3. September in Berlin gestorben.

Frankfurt a. M. Dr. med. dent. et phil. Dr. med. habil. W. Artelt, Frankfurt a. M., Dozent für Geschichte der Medizin, wurde zum apl. Professor ernannt.

Frankfurt a. M.-Höchst. Direktor Dr. Max Bockmühl, Leiter der wissenschaftlichen Laboratorien der Höchster pharmazeutischen Abteilung der I. G. Farben, der an der Entwicklung des modernen Arzneiwesens besonderes Verdienst hat, beging am 2. September dieses Jahres seinen 60. Geburtstag.

Graz. Professor Dr. techn. A. Skrabal, Direktor des Institutes für Chemie der Universität Graz, wurde von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Heidelberg. Doz. Dr. R. Juza, Heidelberg, wurde unter Ernennung zum a. o. Professor der Lehrstuhl für anorganische Chemie übertragen.

Professor Dr. R. Kuhn, Heidelberg, Direktor des KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde — als erstem Naturwissenschaftler — der Goethe-Preis der Stadt Frankfurt a. M. verliehen, der ihm an Goethes Geburtstag, am 28. August, vom Oberbürgermeiter der Stadt, Staatsrat Dr. Krebs, im Goethe-Haus übergeben wurde.

Jena. Professor Dr. G. Joos, Chefphysiker der Zeisswerke in Jena, wurde zum Honorarprofessor in der Mathem.-Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Jena ernannt.

Leipzig. Professor Dr. K. H. Bauer, Ordinarius für pharmazeutische Chemie und Direktor des pharmazeutischen Institutes der Universität Leipzig, wurde von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Leoben. Apl. Professor Dr. R. Mitsche wurde unter Ernennung zum a. o. Professor der Lehrstuhl für Metallkunde in der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Montanistischen Hochschule übertragen.

Marburg. Dr. med. habil. Dipl.-Chem. R. Haas, Marburg, wurde zum Dozenten für Hygiene und Bakteriologie in der medizinischen Fakultät ernannt.

Prag. Dr. rer. nat. habil. A. Dimter wurde zum Dozenten für physiologische Chemie in der medizinischen Fakultät der Deutschen Karls-Universität ernannt.

Straßburg. a. o. Professor Dr. F. Schlemmer, Straßburg, wurde unter Ernennung zum o. Professor der Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie und Pharmakognosie übertragen, nachdem er ihn schon vertretungsweise wahrgenommen hatte.

Stuttgart. Dr. Rolf Hosemann wurde zum Dozenten für Physik ernannt.

Wien. Doz. Dr. phil. habil. F. Vieböck, Wien, wurde zum apl. Professor für pharmazeutische Chemie der Universität ernannt.

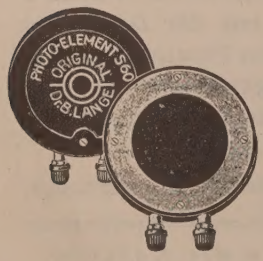
Würzburg. Dr. A. Schöberl, Würzburg, a. o. Professor für Chemie, wurde zum Oberassistenten ernannt.

Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie

mit Beiträgen von
K. Hinsberg, Berlin, **J. Klinke,** Ludwigshafen a. Rh., **Wilh. Rodewald,** Berlin und **W. Trappe,** Berlin
Herausgegeben von
Prof. Dr. **K. Hinsberg,** Chem. Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin
(Wissenschaftlicher Forschungsbericht Band 57)
XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis RM 30.—, geb. RM 32.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Selen-Photoelemente



Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR·B·LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

FILED IN STACKS